ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 5

МАЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-05172 Подписано к печати 18/V-1959 г. Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 6
Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд. л. 18,8 Тираж 3250 экз. Заказ 1530

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ПО ХИМИИ В ПОМОЩЬ РАЗВИТИЮ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Доклад на заседании химической секции Конференции по развитию производительных сил Восточной Сибири 22 августа 1958 г., Иркутск

Химическая промышленность принадлежит к числу тех быстро развивающихся отраслей промышленности, прогресс которой в большой степени определяется успехами науки, квалификацией и творческой инициативой ее кадров. Это положение с особой силой относится к социалистической промышленности, развивающейся на плановых началах, на основе высшей техники.

Вопросы направления исследовательских работ, организации и помощи их развитию представляются вопросами большого значения. Разумеется, в кратком сообщении невозможно изложить всю тематику, связанную с развитием производительных сил химической промышленности Восточной Сибири. Настоящий доклад имеет своей целью осветить лишь основные направления научно-исследовательских работ, которые надо развить, чтобы обеспечить наиболее быстрое и правильное решение задачи подъема производительных сил Восточной Сибири. Создание и развитие в этом районе химической промышленности имеет очень многообразные и благоприятные предпосылки как природного, так и экономического характера. Богатейшие месторождения минерального сырья, огромные угольные и лесные богатства, наряду с перспективами получения углеводородного сырья и наличием гигантских гидроэнергетических ресурсов, обеспечивают развитие в Восточной Сибири весьма большого числа важнейших химических производств.

Сравнение химической промышленности с другими отраслями промышленности указывает на ряд ее отличительных черт. Прежде всего — это огромное разнообразие, быстро и непрерывно растущих видов химической продукции; с каждым годом число новых продуктов увеличивается на много десятков и даже сотен. В Восточной Сибири этот ассортимент может и должен измеряться сотнями новых продуктов. Из этого многообразия целесообразно выделить наиболее крупные, узловые направления химической технологии, наиболее важные виды продукции и на них сосредоточить наступление научных сил.

Расширяется сырьевая база, возникают новые и совершенствуются старые методы, процессы и аппараты химической технологии. Химия удовлетворяет все новые, быстро развивающиеся потребности других отраслей народного хозяйства и культуры. Этот качественный рост химической промышленности в наше время обязан не только творческой научной работе химиков, но также ученых и практиков других специальностей.

Зависимость прогресса современной химической промышленности от успехов научно-исследовательской, проектно-расчетной и опытно-производственной работы становится с каждым годом все более очевидной и сильной. Это — вторая важная характерная черта современной химиче-

ской промышленности, которая должна быть учтена при определении основных направлений исследовательских работ.

Наконец очень важной чертой современного развития крупной химической промышленности является необходимость тесной кооперации ее с рядом других отраслей промышленности, особенно с угольной, нефтяной, газовой, с черной и цветной металлургией, с промышленностью строительных материалов, горной, лесоперерабатывающей, с энергетикой и рядом других. В результате такой кооперации достигается комплексное использование сырья и энергии и рациональное географическое размещение предприятий промышленности на научно-плановых основах.

Естественно, что развитие химической промышленности нельзя отрывать от развития ряда смежных производств, в первую очередь от химического машиностроения и приборостроения. Усиление машиностроения, «расшивка» ряда узких мест, устранение отходов, улучшение санитарных условий производства особенно важны для социалистической промышленности. Увеличивая производительность предприятий, повышая их экономическую эффективность и производительность труда, химики вносят серьезный вклад в решение основной экономической задачи Советского Союза.

Нигде и никогда для развития социалистических принципов строительства химической промышленности на указанных началах не было столь благоприятных условий, как в Сибири, особенно в ее восточных районах.

Еще Менделеев (сам уроженец Сибири) писал, что огромные богатства Сибири при малой населенности территории и слабой изученности ее ресурсов будут служить притягательным началом для многих поколений русских людей. Наличие огромных территориальных, сырьевых и энергетических возможностей, при отсутствии больших капиталовложений в старые химические заводы Восточной Сибири (не считая, разумеется, новых крупных заводов), открывает большие экономические перспективы и дает возможность строить предприятия на новейшей научно-технической основе. Эти преимущества позволяют более смело и решительно строить новые производства без опасений утратить часть вложенного капитала. Разумеется, работу по технологическому изучению новых процессов и усовершенствованию существующих необходимо развертывать параллельно с широкой теоретической работой, которая откроет возможности «подъема в следующий этаж» техники. Надо развивать широкие поисковые и методические исследования, которые вооружат нас новыми идеями и средствами, позволят быстро подниматься вверх по творческой лестнице. Благоприятные условия Восточной Сибири должны быть использованы также для того, чтобы создать наряду с существующими сеть новых научно-исследовательских институтов, лабораторий, опытных цехов и проектных организаций.

На протяжении нескольких дней работы химической секции конференции было высказано много ценного, интересного, но некоторые существенные темы и мероприятия были упущены. Целесообразно начать с неорганической химии, с основных химических производств. Первое, что необходимо исследовать — это ресурсы основных видов минерального сырья: серусодержащего, фосфатов, калийных солей, борных руд. Надо изучить пути использования отбросных сернистых газов заводов цветной металлургии Читинского района и использования серусодержащих силиманитов Бурятии, чтобы получить из них пирит; отдельно следует проработать вопрос об использовании сернистых газов ряда заводов.

Весьма интересным является техно-экономический анализ процесса переработки на серную кислоту огромных ресурсов гипса, особенно учитывая дефицит серусодержащего сырья. Залегание гипса близ залежей угля позволяет надеяться на целесообразность комплексной переработки гипса на серную кислоту и цемент. Проблема электрохимического получения едкого натра и серной кислоты из мирабилита и из отходов сульфата

натрия в производстве искусственного волокна стоит перед химической промышленностью уже давно: ее начали изучать еще Зелинский и Ракузин, а затем Воронин и другие исследователи, но до сих пор она еще до конца не разрешена. Этот процесс имеет большое народно-хозяйственное значение и силами электрохимиков Восточной Сибири его следует довести до опытно-заводского освоения. Должны быть освещены наиболее целесообразные пути получения сульфата натрия и сернистого натрия на базе Минусинских, Читинских и Бурятских соляных озер. Требует такого же изучения вопрос о получении брома из соляных рассолов Иркутского района. В Казахстане недавно разработан и реализован процесс восстановления сульфата натрия углеродом в шахтной печи, а также в печах циклонного типа, благодаря чему сильно увеличивается интенсивность процесса; его надо испытать на разных видах сырья. Заслуживает изучения вопрос об использовании больших запасов магнезитов (Красноярский край) в химической промышленности, в частности в качестве заменителя щелочей при процессах нейтрализации.

Металлурги ставят перед химиками задачу получения металлического натрия из твердой каменной соли для замены магния в производстве титана. Производство титана будет расти, главным образом в связи с ростом скоростной авиации. Металлический натрий нужен и другим потребителям. Развитие цветной металлургии ставит перед химиками и агрономами задачу использования чернового мышьяка, выделяющегося в значительных количествах при производстве цветных металлов. В свое время плановые и промышленные организации прилагали много усилий, чтобы расширить производство мышьяковых инсектофунгисидов, но сельское хозяйство в последние годы применяет более дешевые и менее вредные органические инсектисиды. Поэтому надо искать новых потребителей мышьяка.

Необходимо в ближайшее время техно-экономически проанализировать пути производства отбеливающих средств на базе хлора (хлоритов и хлоратов), которые в Восточной Сибири имеют особо благоприятные условия для развития.

Ряд исследовательских работ возникает в связи с предстоящим строительством туковой промышленности. Придется вести опытные работы не только для обеспечения намеченного проектирования заводов, но и для освещения перспектив развития производства и применения минеральных удобрений в Восточной Сибири в предстоящие 15—25 лет. Необходимо значительно усилить агрохимические исследования и организовать географическую сеть полевых испытаний различных видов удобрений, сельскохозяйственных ядохимикатов и гербисидов для уточнения потребности в них и определения их эффективности в разных условиях Восточной Сибири с учетом прогрессирующей агротехники, развитием животноводства и внедрения новых сельскохозяйственных культур. Существующая сеть агрономических учреждений весьма мала. ВАСХНИЛ и областные сельскохозяйственные организации должны помочь организации географической сети полевых опытов с удобрениями, инсектофунгисидами, гербисидами и другими биологически активными химическими средствами.

Следует развивать технологические, агрохимические и технико-экономические исследования методов производства и эффективности высокопроцентных удобрений в Восточной Сибири, таких, как метафосфаты кальция, аммония и калия, а также органоминеральных (содержащих гуматы) удобрений на основе местных углей, древесины и промышленных отходов, различных микроэлементов питания растений, а также препаратов поливалентного действия, сочетающих питательные вещества со стимуляторами роста, средствами защиты растений от вредителей и болезней, и подавления сорной растительности.

Необходимо продолжить и углубить исследования по усовершенствованию метода электротермической возгонки фосфора из различных природных фосфатов, в частности, путем одновременного получения элементар-

ного фосфора и глиноземистого цемента, а может быть, и карбида кальция. Следует провести полузаводские испытания процессов окисления фосфора парами воды (метод Брицке) и жидкой водой под давлением (метод Ипатьева) с одновременным получением фосфорной кислоты и водорода. Последний процесс изучался в СССР и за рубежом, но из-за аппаратурных трудностей не был завершен. Эти процессы могут представить большой перспективный интерес для Восточной Сибири. Необходимо технико-экономически оценить фосфаты, содержащиеся в местных фосфористых железных рудах (Коршуновское месторождение и др.) и в титано-магнетитовых рудах Читинской области.

В связи с намеченным строительством в Ангаро-Илимском бассейне крупного завода по выплавке чугуна из фосфористых железных руд Рудногорского месторождения химикам совместно с металлургами необходимо провести ряд опытов обогащения томасшлака фосфором, чтобы содержание P_2O_5 в удобрении было не ниже 18—20%. Технико-экономической разработки требует вопрос о производстве в Восточной Сибири концентрированных фосфорных удобрений сернокислотным способом с регенерацией серной кислоты из фосфогипса и с одновременным получением цемента.

В области органической химии и технологии намечен ряд тем. Актуальной задачей является разработка методов комплексной переработки бурых углей, а также изучение областей применения неиспользуемых до сих пор продуктов коксования и полукоксования (полициклические углеводороды, гетероциклические соединения). Целесообразно разработать схемы газификации углей для бытовых нужд и промышленных целей с одновременным получением химических продуктов. В области нефтепереработки необходима разработка методов пиролиза углеводородных газов, нефтяных дистиллатов и мазутов с получением максимальных выходов этилена, пропилена и ароматических углеводородов. Большого внимания заслуживает разработка методов тонкой очистки газов, главным образом от сернистых соединений — ацетилена, этиленовой и пропанпропиленовой фракций, получаемых при переработке сернистых нефтей. Следует разработать метод сульфирования алкилбензолов серным ангидридом в производстве моющего вещества — сульфанола.

Намечена разработка методов получения стабильных полимеров формалина и их переработки. Необходимо завершить разработку метода получения акролеина окислением пропилена и методов его дальнейшей переработки в синтетический глицерин и эпихлоргидрин. Следует разработать методы получения высших спиртов и алкилсульфатов гидрированием окисленных легких парафинов. Надо разработать метод использования диметилового эфира (в частности для получения диметилсульфата).

Серьезными задачами является освоение синтезов ароматических углеводородов (параксилола из неароматического сырья), а также винилтолуола (из толуола и ацетилена). Необходимо разработать методы использования фурфурола, в частности, для производства тетрагидрофурана и пластических масс. Перспективный интерес для Восточной Сибири представляет разработка методов получения кремнеорганических и фторорганических соединений и полимеров на их основе.

На предприятиях Иркутской области необходимо опытнозаводское освоение ряда передовых методов производства: алифатических спиртов оксосинтезом и метода получения аминов на их основе; сульфатов сульфоокислением парафинов; полимеризации этилена и пропилена под средним давлением; нитропарафинов под давлением; глицерина из пропилена через акролеин, получения винилариловых эфиров и их производных, ацетилена из углеводородных газов * и ряда других процессов. Разумеется, в прове-

* Одна опытно-производственная установка работает в другом районе.

дении этих опытных работ надо рассчитывать на большую помощь со стороны промышленных предприятий.

Актуальным является и ряд исследований по усовершенствованию существующих технологических процессов, в первую очередь — тетраэтилсвинца, перекиси водорода и ряда других. Необходимо технико-экономическое исследование для определения путей синтеза и ассортимента новых видов синтетических материалов (энанта, полиуретанов и др.).

Следует еще раз, на основе последних зарубежных и отечественных данных, подвергнуть техническому и экономическому сравнению методы получения ацетилена из углеводородов и карбида применительно к разным условиям. За небольшими исключениями, переработка жидких углеводородов и природного газа на ацетилен значительно экономнее, чем производство карбида с его переработкой на ацетилен.

В области химической переработки древесины назрела необходимость разработки новых методов гидролиза концентрированными серной, фосфорной и фтористоводородной кислотами, а также совершенствование процесса гидролиза водной серной кислотой. Следует разработать методы переработки гидролизных сахаров в глицерин, бутиловый спирт и другие продукты. Надо продолжать разработку условий получения высококачественной целлюлозы для вискозного производства, методов получения вискозного корда высокой прочности. Экономика обязывает разрабатывать методы использования корья, снятого с балансов. Следует развивать работы по использованию лигнина путем его переработки в ценные продукты. Наконец полезно расширять химические и ботанические исследования технических растений в Восточной Сибири, в том числе дикорастущих, с целью их использования для получения лекарственных и дубильных веществ, красителей и других продуктов. В связи с необходимостью предохранения огромных лесных массивов от вредителей, болезней и пожаров, а также консервирования строительной древесины, следует поставить работы по изысканию и совершенствованию антисептиков и антипиренов.

Ввиду того, что для развития химической промышленности имеет особо важное значение комплексное использование сырья и энергии, а также комбинирование различных отраслей промышленности, следует произвести детальную разработку генеральной схемы развития и размещения химических производств в Восточной Сибири. Такого рода большую комплексную работу было бы целесообразно выполнить какой-либо межотраслевой организации экономических исследований с привлечением ряда проектных институтов.

В заключение целесообразно высказать некоторые соображения по поводу перспективной роли кислорода в развитии химической промышленности Восточной Сибири. Мне представляется, что те волны подъема и спада интереса к производству и применению кислорода в металлургии, в энергетике и в химической промышленности, которые имели место в последнюю четверть века, объяснялись неблагоприятными экономическими условиями его производства в европейской части Союза. Будем ли мы получать кислород в компрессорных или турбодетандерных или иных машинах или химическими и комбинированными методами, решающим в его стоимости будет количество затрачиваемой энергии.

Нигде и никогда в нашей стране не было таких благоприятных условий для производства кислорода, как в районах Иркутска, Красноярска и других местах Восточной Сибири, где имеются или будут построены крупные гидроэлектростанции или тепловые станции, которые будут давать наиболее дешевую энергию в огромных количествах. Поэтому проблему кислорода в Восточной Сибири необходимо рассмотреть в широком аспекте, подвергнуть ее глубокому технико-экономическому анализу. Я уверен, что именно в химической промышлености Восточной Сибири кислород и обогащенный кислородом воздух могут и должны получить многочисленные, очень эффективные применения. Достаточно напомнить о предстоя-

щем здесь развитии производств аммиака, азотной кислоты, серной кислоты, фосфора, карбида и ацетилена, различные окислительные процессы, как-то: сжигание многосернистых, малоуглеродистых топлив, пирротинов и т. п., которые благодаря кислороду могут быть целесообразно переработаны, а также процессы, которые могут быть за этот счет интенсифицированы. Поэтому очень важно, чтобы работы по применению кислорода в Восточной Сибири всемерно развивались. Уместно напомнить и о том, что при электролизе воды, наряду с кислородом, получается и водород, который также заслуживает более широкого применения для реакций прямого восстановления и гидрогенизации. Проблема кислорода является важнейшей для интенсификации многих производственных процессов в Восточной Сибири.

Выше изложены лишь те важные проблемы, которые относятся к задачам Восточной Сибири и не разрешаются или недостаточно изучаются в институтах других районов. Разумеется, приведенная выше тематика научно-исследовательских и опытно-производственных работ далеко не исчерпывает важнейших задач. Сюда не вошли темы общетехнического, общетеоретического и методического значения, которые не связаны с местоположением предприятий. По этой же причине мы не упоминаем о важных задачах конструирования и сооружения химической аппаратуры, материаловедения и коррозии металлов, контроля, автоматического регулирования и управления производственными процессами. Задачи комплексной автоматики особенно важны для химической промышленности Восточной Сибири в связи с трудностью обеспечения новых крупных предприятий рабочей силой и необходимостью полной механизации и электрификации производственных процессов.

Для того чтобы важнейшие исследовательские и опытные работы могли быть своевременно реализованы, нужно осуществить ряд организационных мероприятий. Должны быть расширены заводские базы для опытных работ. Надо увеличить подготовку кадров, частично привлечь их из других районов. Надо развить сеть исследовательских учреждений. Вопрос о сети научных учреждений в Сибири частью решен постановлением правительства и мерами Академии наук СССР, частью же министерскими и ведомственными организациями.

В Новосибирске и Иркутске строится два исследовательских центра Академии наук СССР, в составе которых будет работать 6 химических институтов. По-видимому, некоторые всесоюзные исследовательские институты промышленности откроют в Восточной Сибири свои филиалы. В настоящее время уже организуются филиалы Института искусственного волокна, Института гидролизной промышленности, Института антибиотиков и др. Поле приложения творческих сил в Восточной Сибири огромное и благодарное; надо смело идти навстречу жизненному требованию — усилить научно-исследовательскую работу.

В заключение необходимо еще и еще раз подчеркнуть огромное значение для будущего — укрепления заводских лабораторий. Советская промышленность имеет ряд очень сильных заводских лабораторий, оснащенных не хуже, чем многие крупные научно-исследовательские институты; однако значительное число заводских лабораторий еще отстает по оснащению и по числу квалифицированных, творческих исследователей. Устранение этого недостатка — неотложное дело Государственного комитета по химии и соответствующих совнархозов.

Должна быть резко улучшена и расширена исследовательская работа в Восточно-сибирских высших школах. В ближайшее время в этом направлении необходимо осуществить коренной перелом. Привлечение высших школ к решению больших промышленных проблем вначале, вероятно, будет проводиться с трудностями, но в дальнейшем этот вопрос должен быть полностью разрешен. Во всех высших учебных заведениях Восточной Сибири следует значительно усилить научно-исследовательские работы,

разрешающие задачи перспективного развития химической промышленности края. Необходимо расширить кафедры, соответствующие профилям будущих предприятий, создать некоторые новые кафедры и увеличить число подготовляемых для промышленности специалистов.

Все существующие и вновь строящиеся химические заводы должны быть обеспечены хорошо оборудованными научно-исследовательскими лабораториями и кадрами квалифицированных и инициативных исследователей. Разумеется, необходимо всемерно содействовать скорейшему строительству и оборудованию Иркутского и Новосибирского научных городков Академии наук СССР.

Разработку наиболее важных научно-технических проблем химической промышленности и химизации других отраслей народного хозяйства Восточной Сибири следует рассматривать не только как задачу местных, но и всесоюзных научно-исследовательских институтов. Координацию и кооперацию научно-исследовательских работ, ведущихся в интересах развития химической промышленности Восточной Сибири, целесообразно возложить на Сибирское отделение Академии наук СССР или создать специальную плановую организацию при одном из совнархозов и ежегодно собирать отчетно-плановые совещания. Научно-исследовательские работы должны опережать промышленное производство на 5—10—15 лет, а опытно-заводские работы на 2—5 лет. Чтобы подняться на следующий этаж науки и техники, нужно смелее дерзать, искать новые пути, вести научную разведку.

Огромные природные богатства, молодость и даже юность химической промышленности Восточной Сибири, возможность получать большую научно-техническую и притом социалистическую помощь от работников науки и техники других районов Советского Союза являются залогом того, что развитие химии в Восточной Сибири даст нашей стране обильные плоды.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Ф. Я. ГАЛАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 5. СИСТЕМЫ $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ И $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$

Практическое значение диаграмм состояния глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ и $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ отмечено в нашем предыдущем сообщении по системе $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Работами Дея и Аллена [1], Боуэна [2, 3], Боуэна и Грейга [4] по изучению свойств природных минералов — альбита $NaAlSi_3O_8$ и нефелина $NaAlSiO_4$, а также его модификации — карнегиита, состав которых лежит в поле тройной диаграммы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$, было положено начало исследованию этой системы. Далее следуют работы Тиллея [5] по двойным системам, являющимися разрезами тройной системы $NaAlSiO_4—Na_2Si_2O_5$ и $NaAlSiO_4—Na_2SiO_3$, а также по частной тройной системе $NaAlSiO_4—Na_2Si_2O_5—Na_2SiO_3$. Сюда же относится работа Грейга и Барча [6], изучивших двойную систему нефелин — альбит. Природный минерал жадеит $NaAlSi_2O_8$, состав которого лежит между нефелином и альбитом, в данной системе получить не удалось. Подробное исследование большой, преимущественно кремнеземистой, области тройной диаграммы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ было выполнено Шерером и Боуэном [7].

Изучению глиноземистой части системы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ посвящена диссертация Лаврова [8]. Автор показал, что имеются тройные расплавы, из которых в качестве первичной фазы выделяется высокоглиноземистый алюминат состава $Na_2O\cdot11Al_2O_3$. Последний при высоких температурах теряет окись натрия [9, 10] и перерождается в корунд. Этот корунд отличается по форме от корунда, непосредственно выделившегося из расплава. Определив границу между полями корунда и $Na_2O\cdot11Al_2O_3$, автор отмечает, что поле первичной кристаллизации высокоглиноземистого алюмината не является полем его устойчивости, так как выделившиеся кристаллы $Na_2O\cdot11Al_2O_3$ при температуре ликвидуса перерождаются в корунд.

Для полей корунда, муллита и $Na_2O\cdot11Al_2O_3$ установлена инвариантная перитектическая точка, имеющая состав: Na_2O—7, Al_2O_3—55 и SiO_2—38%. Температура плавления 1775°. Граница между полями корунда и муллита проведена в перитектическую точку старого варианта двойной диаграммы глинозем—кремнезем, что, однако, противоречит нашим данным [11].

Система $Na_2O—Al_2O_3$ детально не изучалась, но соединения, образуемые этими окислами, известны. Это — алюминат натрия — $Na_2O\cdot Al_2O_3$, впервые полученный Матиньоном [12] и далее изученный рядом авторов [13, 14], и высокоглиноземистый алюминат $Na_2O\cdot11Al_2O_3$, первоначально [15] принятый за полиморфную модификацию Al_2O_3, а потому названный β-глиноземом. Высокоглиноземистый алюминат $Na_2O\cdot11Al_2O_3$ принадлежит к классу соединений алюминия, объединяемых сходством структуры. Литература по данным соединениям весьма обширна и охватывает, в частности, рентгеноструктурные исследования [16, 17], открытие и изучение

явления катионного обмена в кристаллах этих соединений [18] и поведение их при высоких температурах [9, 10].

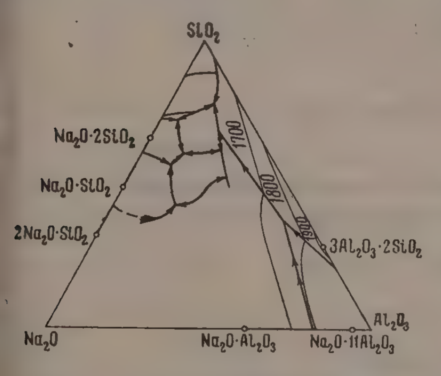
Морей и Боуэн [19] изучали двойную систему $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$ (лейцит) — SiO_2, представляющую собой частный разрез тройной диаграммы $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Детальное исследование тройной системы выполнено Шерером и Боуэном [20]. Область с высоким содержанием глинозема не изучена. Граница между полями муллита и корунда экспериментально установлена только на небольшом участке, и потому большая часть границы показана пунктиром.

Система $K_2O—Al_2O_3$ детально не изучалась. В литературе [14, 21, 22] приводится описание двух соединений: $K_2O \cdot Al_2O_3$ и $K_2O \cdot 11Al_2O_3$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

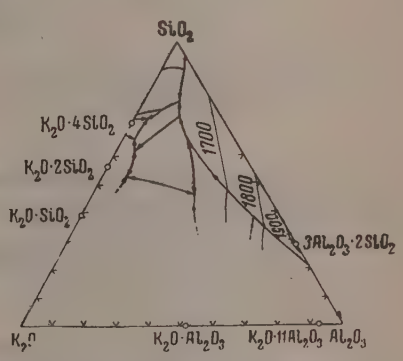
Методика исследования описана в нашем предыдущем сообщении по системе $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ [23].

В системе $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ граница между полями первичной кристаллизации муллита и $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ установлена Лавровым [8]; ее положение в области, богатой кремнеземом, хорошо согласуется с данными Шерера и Боуэна [7]. В настоящей работе найдено положение границы между полями муллита и корунда. В табл. 1 приведены результаты закалки образцов.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$ по данным:

1 — Шерера и Боуэна; *2* — Лаврова (границы поля $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ с полями корунда и муллита); *3* — настоящей работы (граница поля муллита с полем корунда)



Фиг. 2. Диаграмма состояния системы $K_2O — Al_2O_3 — SiO_2$, по данным Шерера и Боуэна и настоящей работы (граница поля муллита с полями корунда и $K_2O \cdot 11Al_2O_3$)

Диаграмма состояния тройной системы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$, объединяющая опубликованные данные и дополненная установленной нами границей между полями муллита и корунда, показана на фиг. 1. В табл. 2 содержатся результаты закалки образцов системы $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$.

На фиг. 2 представлена диаграмма состояния системы $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ по Шереру и Боуэну. Граница поля муллита с полями корунда и соединения $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ найдена в настоящем исследовании. Определить точное положение границы между полями корунда и $K_2O \cdot 11Al_2O_3$, показанной на диаграмме пунктиром, не удалось. Вследствие улетучивания при высоких температурах окиси калия, первоначально выделившиеся кристаллы $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ разлагаются с образованием корунда. Поэтому в продуктах закалки образцов наряду с $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ имеется и корунд, что затрудняет определение границы между полями этих соединений. Как в системе с окисью натрия, так и в данном случае поле первичной кристаллизации $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ не является полем устойчивости, так как перво-

Таблица 1

Результаты закалки образцов системы $Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2$

Состав в вес. %			Температура в °С	Время	Фазы *
Na_2O	Al_2O_3	SiO_2			
Граница между полями корунда и муллита					
Поле муллита					
2	68	30	1900	30 сек.	Стекло
			1850	30 »	М + стекло
3	62	35	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	М + стекло
5	55	40	1800	30 »	Стекло
			1750	30 »	М + стекло
6	45	49	1750	2 мин.	Стекло
			1700	2 »	М + стекло
Поле корунда					
4**	71	25	1900	30 сек.	Стекло
			1850	30 »	К + стекло
6,7**	63	30	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	К + стекло
7	58	35	1850	45 »	Стекло
			1800	45 »	К + стекло

* К — корунд; М — муллит.
** Содержание Na_2O по химическому анализу.

Таблица 2

Результаты закалки образцов в системе $K_2O — Al_2O_3 — SiO_2$

Состав в вес. %			Температура в °С	Время	Фазы
K_2O	Al_2O_3	SiO_2			
Поле муллита					
1,6*	70	28	1900	30 сек.	Стекло
			1850	30 »	М + стекло
4,8*	62	33	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	М + стекло
5,9*	55	38	1800	40 »	Стекло
			1750	40 »	М + стекло
7,1*	43	49	1750	45 »	Стекло
			1700	45 »	М + стекло
11	35	54	1700	2 мин.	
			1650	2 »	
Поле корунда и $K_2O \cdot 11Al_2O_3$					
4,20*	70	25	1900	30 сек.	Стекло
			1850	30 »	К + стекло
6,4*	63,0	30,6	1850	30 »	Стекло
			1800	30 »	К + стекло
8,8*	56,0	35,2	1750	40 »	Стекло
			1700	40 »	К + $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ + + стекло
14	41	45	1700	5 мин.	Стекло
			1650	5 »	К + $K_2O \cdot 11Al_2O_3$ + + стекло

* Содержание K_2O по химическому анализу.

начально выделившиеся кристаллы этого соединения вследствие улетучивания окиси калия при температурах ликвидуса перерождаются в корунд.

Приношу большую благодарность Н. А. Торопову за постоянное внимание и советы по работе.

ВЫВОДЫ

1. В тройных системах $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ и $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ установлены границы между полями муллита и корунда.
2. Направление указанной границы согласуется с эвтектической точкой, найденной нами ранее в системе глинозем-кремнезем.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Dey, E. T. Allen, Carnegie Inst. Washington Public, 31, 1905.
2. N. L. Bowen, Amer. J. Sci. 35, 577 (1913).
3. N. L. Bowen, Amer. J. Sci. 33, 551 (1912).
4. N. L. Bowen, J. W. Grug, Amer. J. Sci. 10, 204 (1925).
5. C. E. Tilley, Min. pet. Mitt. 43, 406 (1933).
6. J. W. Greig, T. F. W. Barth, Amer. J. Sci. 35A, 93 (1938).
7. J. F. Schairer, N. L. Bowen, Amer. J. Sci. 254, 3 (1956).
8. И. В. Лавров, Диссертация, ЛГУ, 1954.
9. J. Gallup, Amer. Ceram. Soc. 18, 144 (1935).
10. Ф. Я. Галахов. Тр. четвертого совещания по экспериментальной минералогии и петрографии, вып. 1, 1954.
11. Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов. Вопросы петрографии и минералогии. Изд. АН СССР, 1953, 2, 245.
12. C. Matignon, Compt. rend. 177, 1290 (1923).
13. L. T. Brownmiller, R. H. Bogue, Amer. J. Sci. 23, 505 (1932).
14. Ф. Н. Строков, В. А. Мусаков, В. С. Волков и П. Д. Каценеленбоген. Сборник работ Государственного ин-та прикладной химии, 32, 4 (1940).
15. G. Rankin, H. Merwin, J. Amer. Chem. Soc. 38, 568 (1916).
16. W. Bragg, C. Gottfried, J. West, Z. Kristallogr. 38, 568 (1916).
17. G. Beewers, S. Brochult, Z. Kristallogr. 95, 475 (1936).
18. Н. А. Торопов и М. М. Стукалова, Докл. АН СССР 24, 5 (1939).
19. G. W. Morey, N. L. Bowen, Amer. J. Sci 4, 1 (1922).
20. J. F. Schairer, N. L. Bowen, Amer. J. Sci. 253, 12 (1955).
21. L. T. Brownmiller, Amer. J. Sci. 29, 260 (1935).
22. G. Morey, Bull. Amer. Ceram. Soc. 13 (3), 79 (1934).
23. Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 575.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

С. З. МАКАРОВ и Т. И. АРНОЛЬД

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

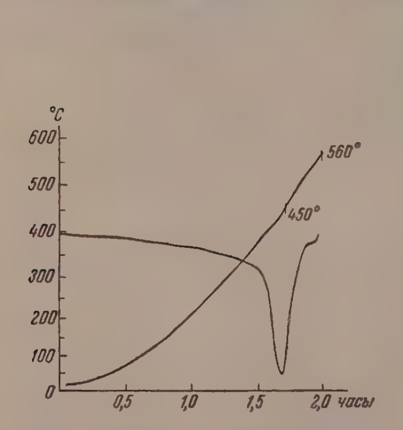
СООБЩЕНИЕ 18. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ $Sr(OH)_2—H_2O_2—H_2O$

При исследовании системы $Sr(OH)_2—H_2O_2—H_2O$ в интервале температур от —10 до +50° [1] было установлено, что вполне достоверными твердыми фазами системы являются: октогидрат перекиси стронция — $SrO_2 \cdot 8H_2O$; монопергидрат перекиси стронция — $SrO_2 \cdot H_2O_2$ и дипергидрат перекиси стронция — $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Свойства октогидрата и дипергидрата перекиси стронция изучены недостаточно, тем более монопергидрата, который ранее не был известен. В настоящей работе для их изучения были применены: термический анализ, исследование термической устойчивости этих соединений, рентгеновские исследования и сняты микрофотографии.

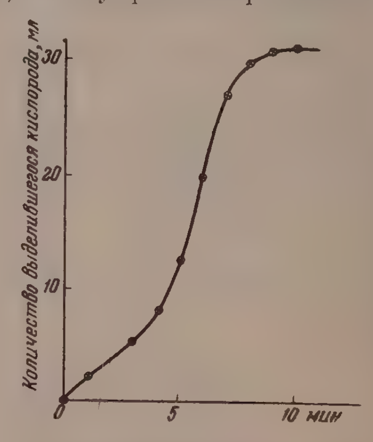
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кривые нагревания

Перекись стронция SrO_2. Для исследования применялась SrO_2 с содержанием активного кислорода 13,28% и SrO 86,62%. Разложение перекиси стронция, равно как и перекисей других щелочных металлов, идет с поглощением тепла 13,5 *кал/моль*, поэтому кривая нагревания этого



Фиг. 1. Кривая нагревания SrO_2



Фиг. 2. Диаграмма выделения O_2 при термическом распаде SrO_2

соединения при дифференциальной записи (фиг. 1) характеризуется наличием одного необратимого эндотермического эффекта от 430 до 450°. Параллельно с записью кривой нагревания волюмометрически регистрировалось выделение кислорода из SrO_2. Данные этих измерений для навески 0,2963 *г* приведены в табл. 1 и графически на фиг. 2.

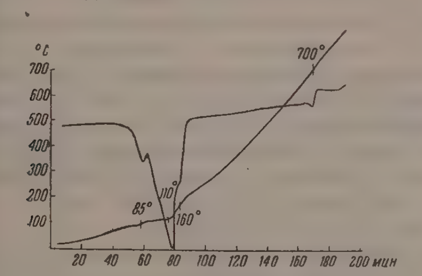
Таблица 1

Данные выделения активного кислорода из SrO_2
(450°, навеска SrO_2 0,2963 *г*)

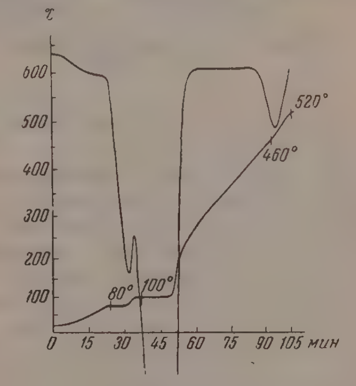
Время в минутах	Количество выделившегося O_2 в *мл*	Время в минутах	Количество выделившегося O_2 в *мл*	Примечание
1	2,0	6	20,0	
3	5,0	7	27,0	
		8	30,0	Замедление процесса
4	8,0			
5	12,5	9	31,0	Разложение полное
		10	31,2	

График фиг. 2 показывает, что процесс разложения SrO_2 при 450° идет быстро и заканчивается через 10 мин. с образованием безводной SrO.

Гидроокись стронция $Sr(OH)_2 8H_2O$. При снятии кривых нагревания гидратных и пергидратных форм перекиси стронция следует считаться с возможным гидролизом при термическом распаде и образованием гидроокиси стронция. Поэтому была снята кривая нагревания октогидрата гидроокиси стронция $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (фиг.3). Это соединение взято было так же



Фиг. 3. Кривая нагревания $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$



Фиг. 4. Кривая нагревания $SrO_2 \cdot 8H_2O$

и как исходное вещество при изучении изотерм растворимости и при синтезе перекисных соединений стронция. У октогидрата гидроокиси стронция при 85° удаляются 2 молекулы воды, при температуре выше 110° удаляется еще ~5,5 молекулы. Остальное количество воды выделяется только при высоких температурах. Термический эффект, обнаруженный при 700°, по-видимому, обусловлен взаимодействием SrO со стеклом сосуда.

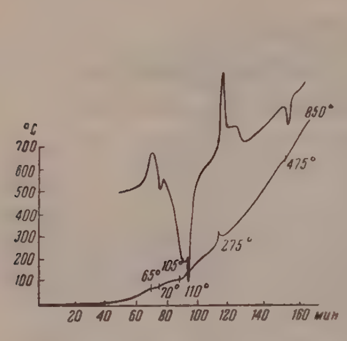
Октогидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 8H_2O$. Продукт содержал активного кислорода 6,07%; SrO 39,31%; H_2O 54,6%. Кривая нагревания $SrO_2 \cdot$

Таблица 2

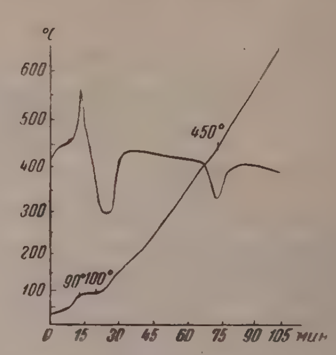
Состав промежуточных продуктов при термическом распаде $SrO_2 \cdot 8H_2O$

Температура в °C	Содержание в %			Примерный состав	
	SrO	$^1/_2O_2$	H_2O		
80	45,06	6,69	48,25	$SrO_2 \cdot 0,04$	$SrO \cdot 6,43\ H_2O$
100	71,80	9,72	18,48	$SrO_2 \cdot 0,01$	$SrO \cdot 1,75\ H_2O$
400	81,76	7,03	11,21	$SrO_2 \cdot 0,79$	$SrO \cdot 1,44\ H_2O$
450	89,47	5,43	5,10	$SrO_2 \cdot 1,54$	$SrO \cdot 0,83\ H_2O$

$\cdot 8H_2O$ (фиг. 4) характеризуется наличием трех эндотермических эффектов: при 80, 100 и 460°. Первые два эффекта связаны с дегидратацией в две ступени, подобно $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Данные химического анализа показывают, что при 80° удаляется ~1,6 молекул воды, при 100° удаляется еще 4,7 молекулы, а последние 0,8—0,5 молекул воды удаляются при более высокой температуре (табл. 2). Третий эффект при 460° связан с разложением SrO_2 до SrO.

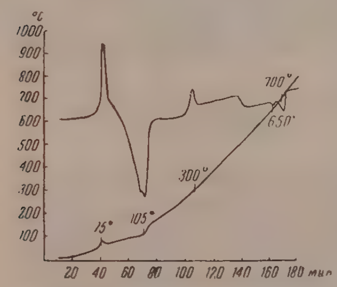


Фиг. 5. Кривая нагревания $SrO_2 \cdot H_2O_2$



Фиг. 6. Кривая нагревания $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$

Процесс дегидратации $SrO_2 \cdot 8H_2O$ в литературе описывается противоречиво. Некоторые полагают, что сначала теряется 7,5 молекул воды, а выше 200° теряются остальные 0,5 молекул. По Розенштилю [2], вся кристаллизационная вода теряется выше 60°; наоборот, что Конрой [3], Герншталь [4], Розенфельд и Нотебом [5] полагают, что 6 молекул воды удаляются при более высокой температуре, подобно соединениям бария. Следует отметить, что Шене [6, 7] считает, что при быстром нагревании, свыше 130°, кроме воды теряется некоторое количество кислорода и образуется $Sr(OH)_2$.



Фиг. 7. Кривая нагревания $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ с дополнительным термическим эффектом

Монопергидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot H_2O_2$. Состав: SrO 67,45 %; ½ O_2 20,82%; H_2O 11,71%. Кривая нагревания монопергидрата перекиси стронция (фиг. 5) отличается бо́льшей сложностью и характеризуется наличием ряда термических эффектов. Экзотермический эффект при 65° соответствует распаду кристаллизационной перекиси водорода с выделением кислорода. Далее следует выделение воды с эндотермическими эффектами при 70 и 105—110°. Экзотермический эффект при 275° возможно связан с полиморфным превращением, поскольку химический состав остается неизменным. Эндотермический эффект при 475° связан с разложением SrO_2 до SrO (подобно SrO_2). Очень интересным является довольно хорошая стабильность соединения $SrO_2 \cdot H_2O_2$, которое не теряет гидроперекисного кислорода при хранении при комнатной температуре.

Дипергидрат перекиси стронция $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Состав: SrO 55,23%; ½O_2 25,58%; H_2O 19,18%. На кривой нагревания $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ (фиг. 6) имеются три термических эффекта: первый экзотермический при 90°, соответствующий удалению активного кислорода из двух молекул перекиси водорода, второй при 100° — соответствует удалению образовавшихся двух молекул воды и третий эффект — эндотермический при 450° — связан с выделением кислорода при разложении SrO_2 до SrO. Некоторые

образцы $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ на кривой нагревания (фиг. 7) дают дополнительный экзотермический эффект при 300°. Наличие этого эффекта неясно и может соответствовать или разложению $Sr(O_2)_2$ до SrO_2 (если таковой может образоваться) или же связан с переходом из аморфного состояния в кристаллическое.

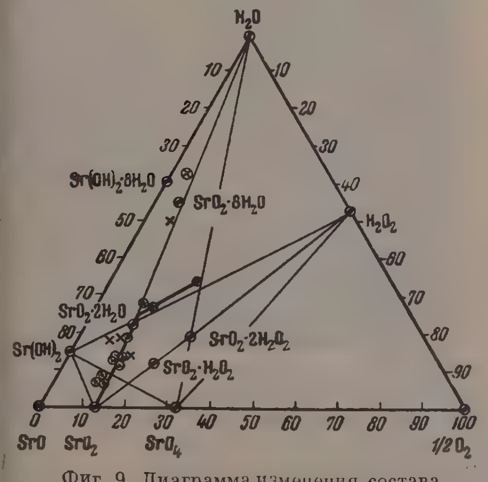
$SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ — соединение нестойкое и начинает выделять кислород из гидроперекиси даже при —5°. Скорость процесса разложения зависит от времени, температуры и величины навески (фиг. 8).

Фиг. 8. Диаграмма выделения O_2 при термическом распаде $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$

Дегидратация перекисных соединений стронция

Дегидратация $SrO_2 \cdot 8H_2O$, $SrO_2 \cdot H_2O_2$ и $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ производилась различными способами: при 20° над осушителями: P_2O_5, H_2SO_4 и $CaCl_2$ в эксикаторах; в сушильном шкафу при атмосферном давлении и 110° и в вакуум-сушильном шкафу при 50°.

Дегидратация $SrO_2 \cdot 8H_2O$ проведена с крупными, прозрачными, тщательно отжатыми кристаллами, помещенными в широкие стаканчики тонким слоем. Стаканчики для взвешивания помещались в эксикатор над H_2SO_4 и периодически взвешивались, а полученные продукты анализировались. При дегидратации кристаллы $SrO_2 \cdot 8H_2O$ становились матовыми, крупные кристаллы постепенно разрушались и превращались в порошки. Состав конечного продукта приближался к SrO_2.



Фиг. 9. Диаграмма изменения состава $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ при дегидратации

Первоначально влажный продукт $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ при дегидратации терял активный кислород из кристаллизационной перекиси водорода, избыточную влагу и превращался в соединение, отвечающее составу $SrO_2 \cdot 2H_2O$. Следует отметить, что при изучении системы $Sr(OH)_2$—H_2O_2—H_2O эта форма не была выявлена в противоположность системе с $Ca(OH)_2$ и при дегидратации $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$—$SrO_2 \cdot 2H_2O$ выявляется как промежуточное соединение. В дальнейшем процесс идет в направлении чистой дегидратации, без потери активного кислорода, и продукт постепенно переходит к составу, близкому к SrO_2, но не достигает его. Если исходный продукт содержал: SrO 28,60%; $^1/_2$ O_2 4,40%; H_2O 67,00%, то после дегидратации SrO 75,29—80,50%; $^1/_2$ O_2 11,62—12,43%; H_2O 13,09—7,07% и конечный продукт примерно соответствовал соединению $SrO_2 \cdot H_2O$ (фиг. 9). В опытах было

установлено, что процесс дегидратации идет быстрее при более высоких температурах и для меньших по величине навесок $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$.

При 110° навеска $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ полностью дегидратировалась в течение 3 час., превращаясь в безводную перекись стронция. Последние остатки воды 0,5—0,05 молекул, в зависимости от условий, остаются довольно прочно связанными. Тот же продукт, высушенный в сушильном шкафу, при атмосферном давлении и в вакууме при 110° и остаточном давлении 10 *мм* дал результаты, представленные в табл. 3.

Таблица 3

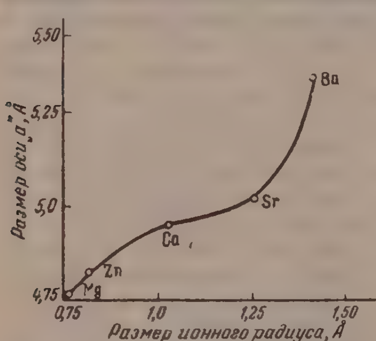
Состав дегидратированных продуктов SrO_2

Время	Состав высушенных продуктов при 110° в %					
	при остаточном давлении 10 *мм*			при атмосферном давлении		
	$^1/_2O_2$	SrO	формула	$^1/_2O_2$	SrO	формула
1 час. 30 мин.	11,45	79,97	—	13,18	84,53	$SrO_2 \cdot 0,64H_2O$
3 час. 30 мин.	12,33	83,31	—	13,36	85,62	—
4 час.	12,66	84,53	$SrO_2 \cdot 0,1H_2O$	13,36	85,62	$SrO_2 \cdot 0,06H_2O$

Из данных табл. 3 следует, что дегидратация при этих условиях идет с несколько большими потерями кислорода.

Данные исследований по перекисным соединениям стронция рентгеновским методом

Ряд перекисных соединений щелочно-земельных металлов исследовался Казарновским с сотрудниками [8] и Шейнеманом и Кингом [9]. В этих работах была установлена структура перекисных соединений щелочно-земельных металлов и были выведены зависимость размеров оси *a* от величины ионного радиуса (табл. 4 и фиг. 10). Из данных табл. 4 и из фиг. 10 видно, что по мере изменения радиуса иона металла от Mg¨ к Ba¨ происходит непрерывное изменение размеров параметров кристаллической решетки с сохранением типа структуры, по одному закону для подгруппы Ca, Sr и Ba, в полном соответствии с положением элементов в системе химических элементов Менделеева.



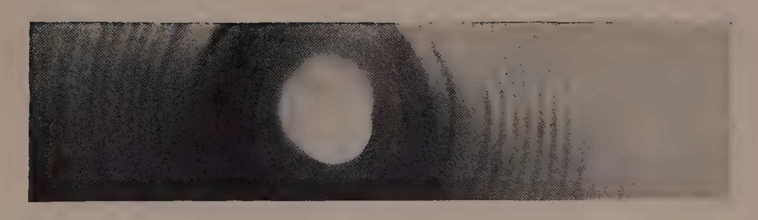
Фиг. 10. Диаграмма изменения параметров кристаллической решетки Me¨O₂ в зависимости от величины ионного радиуса Mё

Все эти соединения по кристаллической форме принадлежат к тетрагональной сингонии.

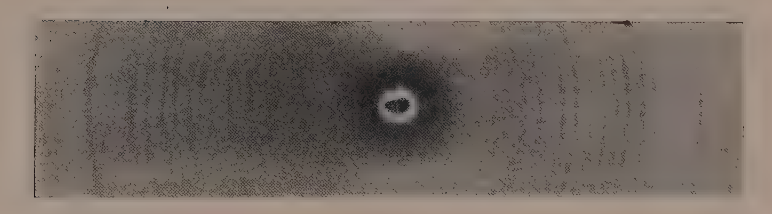
Полученные нами совместно с Г. А. Гольдером данные для порошков $SrO_2 \cdot 8H_2O$, приведенные в табл. 5 (фиг. 11), согласуются с литературными данными измерений, проведенных на монокристаллах. В структурах октогидратов сохраняется основной каркас решетки перекиси, а молекулы воды занимают возможные промежутки в решетке кристалла.

В табл. 6 приведены данные расчета рентгенограмм для октогидрата гидроокиси стронция $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Линии на рентгенограмме хорошо индицируются в тетрагональной сингонии с $a = 9{,}04$ Å; $c = 11{,}68$ Å. В табл. 7 приведены расчетные данные рентгенограмм для порошков $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ (фиг. 12).

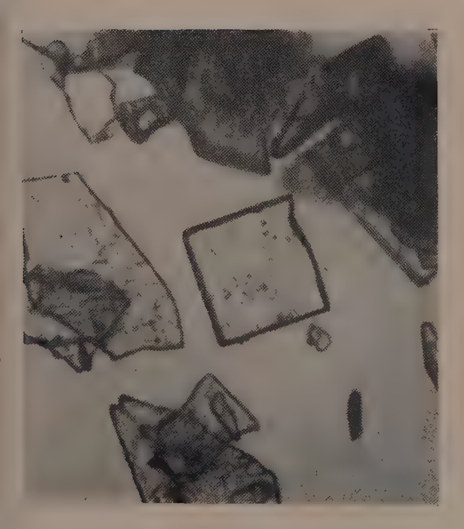
Сравнение этих данных по интенсивности и межплоскостным расстояниям с соответствующими данными для SrO_2, $SrO_2 \cdot 8H_2O$ и $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$



Фиг. 11. Рентгенограмма $SrO_2 \cdot 8H_2O$



Фиг. 12. Рентгенограмма $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$



Фиг. 13. Микрофотография кристаллов $SrO_2 \cdot 8H_2O$



Фиг. 14. Микрофотография кристаллов $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$

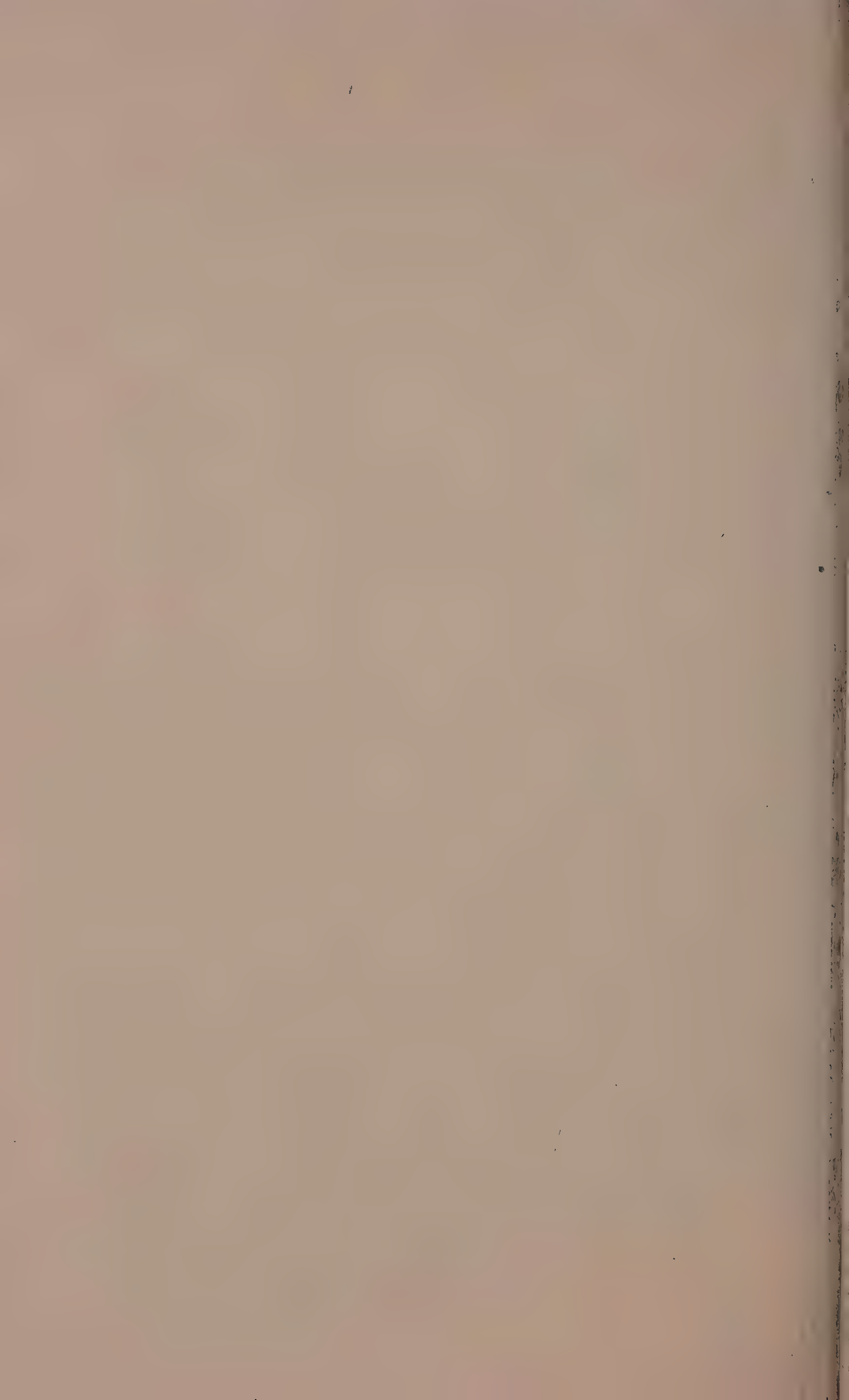


Таблица 4

Параметры кристаллических решеток соединений типа $Me^{\cdot\cdot}O_2$

Соединение	Параметры решетки в Å		Ионный радиус Me в Å	Соединение	Параметры решетки в Å		Ионный радиус Me в Å
	a	*c*			*a*	*c*	
MgO_2	4,76	5,58	0,78	BaO_2	5,34	6,77	1,42
ZnO_2	4,83	5,55	0,83	$CaO_2 \cdot 8H_2O$	6,20	5,50	1,06
CaO_2	4,90	5,94	1,06	$SrO_2 \cdot 8H_2O$	6,32	5,55	1,27
SrO_2	5,02	6,55	1,27	$BaO_2 \cdot 8H_2O$	6,51	5,75	1,43

Таблица 5

Данные рентгенограмм для $SrO_2 \cdot 8H_2O$

№ по пор.	*I*	*d*	*hkl*	№ по пор.	*I*	*d*	*hkl*
1	с.	5,56	001 $c = 5,56$	8	о.с.	2,10	213
2	сл.	4,22	101	9	о.с.	2,01	310
3	о.с.	3,50	111	10	ср.	1,89	311
4	о.с.	2,75	002	11	сл.	1,79	320
5	ср.	2,55	121	12	сл.	1,68	321
6	ср.	2,38	212	13	сл.	1,55	400 $a = 6,20$
7	ср.	2,23	220	14	сл.	1,48	330

Таблица 6

Данные рентгенограмм для $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$

№ по пор.	*I*	*d*	*hkl*	№ по пор.	*I*	*d*	*hkl*
1	ср.	5,88	002	6	сл.	2,40	204
2	с.	4,23	112	7	сл.	2,26	400
3	ср.	3,55	202	8	сл.	2,12	330
4	с.	2,75	104	9	о.с.	2,01	240
5	ср.	2,57	132	10	о.сл.	1,91	330

Таблица 7

Расчетные данные рентгенограмм для $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$

№ по пор.	*I*	*d*	№ по пор.	*I*	*d*
1	сл.	3,47	7	о.с.сл.	2,08
2	сл.	3,11	8	с.	1,99
3	ср.	2,70	9	ср.	1,86
4	с.	2,50	10	сл.	1,77
5	о.о.сл.	2,36	11	ср.	1,53
6	о.о.сл.	2,23	12	сл.	1,2

показывает, что хотя в некоторых случаях имеются близкие значения межплоскостных расстояний, но присутствие дополнительных линий на рентгенограммах $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$, и, в особенности отличие в интенсивности, указывает на структурные изменения в решетке $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ в сравнении со структурами других соединений. Общий вид кристаллов $SrO_2 \cdot 8H_2O$ и $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ при увеличении $\times 750$ показан на фото фиг. 13 и 14. Крис-

таллы $SrO_2 \cdot 8H_2O$ характеризуются отчетливыми квадратными пластинками, в то время как кристаллы $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ более мелкие и слегка вытянуты в одном направлении.

ВЫВОДЫ

1. Изучение процесса дегидратации и данные термических исследований на регистрирующем пирометре позволили установить индивидуальность каждого соединения: SrO_2; $SrO_2 \cdot 8H_2O$; $SrO_2 \cdot H_2O_2$ и $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$.

2. Активный кислород из пергидратов удаляется с экзотермическим эффектом до $\sim 75°$, а из перекиси стронция $\sim$при 450° с эндотермическим эффектом. Вода при дегидратации удаляется ступенчато: для $SrO_2 \cdot 8H_2O$ при +80 и при 100°.

3. Исследованные гидраты и пергидраты SrO_2 при дегидратации переходят в SrO_2.

4. Исследованные перекисные соединения стронция, кроме дипергидрата, устойчивы при комнатной температуре. Дипергидрат SrO_2 ($SrO_2 \cdot 2H_2O_2$) разлагается при —5°.

5. Данные рентгеновских и кристаллооптических исследований подтверждают индивидуальность выявленных перекисных соединений стронция при изучении системы $Sr(OH)_2 — H_2O_2 — H_2O$.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Т. И. Арнольд, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1407.
2. A. Rusenstiehl, Bull. Soc. chim. France 4, 9, 286 (1911).
3. J. Conroy, J. Chim. Soc. 26, 808 (1873).
4. R. Gerstl, Ber. 6, 1172 (1873).
5. S. Riesenfeld, W. Notebohm, Z. anorgan. und allgem. Chem. 89, 406 (1914).
6. E. Schöne, Dioxyde der Ba, Sr, Ca, Moskau, 1866.
7. S. Schöne, Опыты исследования над H_2O_2, М., 1875, стр. 110.
8. И. А. Казарновский и сотрудники, Z. f. Krist. 92, 344 (1935).
9. R. S. Schineman, A. I. King, J. Acta Kryst. 4, 67 (1951).

Поправка

В № 12 журнала за 1958 г. в нашей статье „Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 16“ на стр. 1411 вторую строку снизу следует читать: выявлено соединение $SrO_2 \cdot H_2O_2$, ранее неизвестное в литературе...; на стр. 1412 в п. 2 выводов в третьей строке сверху следует читать: $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

В. А. КЛИМОВА и Е. Н. МЕРКУЛОВА

ОБ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГАЛОИДОВ

Одновременное определение углерода, водорода и галоидов обычно производят пиролитическим сжиганием органического вещества [1] в быстром токе кислорода по методу Коршун и Шевелевой [2, 3]. Углерод и водород определяют, как обычно, а галоид поглощают серебряной фольгой или сеткой в пришлифованном к трубке для сожжения в кварцевом аппарате при 550—600°. В определении галоида допускается ошибка до ±0,6%. Такое большое отклонение авторы объясняют ошибками взвешивания, которые могут иметь место при применении тяжелого кварцевого аппарата, тем более, что в этом определении отсутствует фактор пересчета. Но, с нашей точки зрения, ошибка взвешивания не является единственной причиной недостаточно точного определения галоида. Было замечено, что в результате взаимодействия серебра и особенно галогенидов серебра с кварцем при нагревании выше температуры плавления галогенидов серебра (500—600°) кварц сильно корродируется и перестает, через некоторое время, сохранять постоянство веса. Таким образом, на точность определения галоидов влияет как большой вес поглотительного кварцевого аппарата, так и нагревание серебра выше температуры плавления галогенидов серебра. Исключить соприкосновение галогенидов серебра с кварцем и одновременно уменьшить вес поглотительного аппарата можно было бы, проводя поглощение в металлической лодочке.

В элементарном анализе поглощение кислых газов в лодочках с различными наполнителями было с успехом применено еще Денштедтом [4]. Пользовались лодочками для этой цели и другие авторы. Так, например, в 1955 г. Каутский с сотрудниками [5] поглощали галоиды в лодочке, наполненной серебром, при 500° для одновременного полумикроопределения углерода, водорода, кремния и галоидов. К сожалению, они приводят результаты анализа только двух чистых галоидуглеводородов и одного технического галоидсилана.

Сделанная нами попытка воспользоваться лодочками из нержавеющей стали или палладия не увенчалась успехом, так как в присутствии галоида происходит значительная коррозия металла. Хорошие результаты удается получать, работая при 500—550° в платиновой лодочке длиной 70—80 *мм*, наполненной серебром (1—1,5 *г*) в виде фольги или сетки. Однако при этом необходимо уменьшить скорость прохождения кислорода с 30—50 до 15—20 *мл/мин* и увеличить продолжительность сожжения до 15—20 мин. Возможно, что удлинение слоя серебра позволило бы работать и с большими скоростями. В отличие от применявшегося ранее кварцевого аппарата лодочка хорошо сохраняет постоянство веса, быстро принимает температуру весовой комнаты и может быть взвешена на десятой минуте, т. е. перед взвешиванием аппаратов для поглощения воды и двуокиси углерода.

Одновременное определение углерода, водорода и галоидов с поглощением галоидов серебряной фольгой или сеткой в платиновой лодочке позволяет определять все три элемента с ошибкой не более ±0,3% (табл. 1). Тем не менее, работа с фольгой или сеткой имеет существенные недостатки. Действительно, расплавляющиеся при 500—550° галогениды серебра, по

Таблица 1

№ по пор.	Наименование вещества	Содержание C в %			Содержание H в %			Содержание Hal в %		
		вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность
1	3-Хлор-4-(*p*-хлорфенил) бутин-1	60,32	60,35	+0,03	4,05	4,21	+0,16	35,62	35,81	+0,19
			60,11			4,11	+0,06		35,69	+0,07
2	β-Хлор-α-ацетоксиэтилбензол	60,44	60,31	—0,13	5,59	5,66	+0,07	17,86	17,57	—0,29
			60,34	—0,10		5,59	0		17,86	—0,11
3	1,4-Дихлор-2,3-дибромбутен-2	16,99	16,91	—0,08	1,43	1,39	—0,04	81,58	81,30	—0,28
			17,08	+0,09		1,49	+0,06		81,62	+0,04
4	Хлоргидрат диэтиланилина	64,67	64,53	—0,14	8,69	8,68	—0,01	19,10	19,27	+0,17
			64,46	—0,21		8,66	—0,03		19,13	+0,03
5	*p*-Нитробензойный эфир 1-(1,2-дибромвинил)циклогексанола-1	41,61	41,68	+0,007	3,49	3,63	+0,14	36,90	36,91	+0,01
			41,77	+0,16		3,62	+0,13		37,04	+0,14
6	Йодэтилатдиэтилэтаноламина	35,17	35,11	—0,06	7,37	7,64	+0,27	46,48	46,56	+0,08
			35,24	+0,07		7,59	+0,22		46,63	+0,15
7	Йодметилат диэтилвинилоксиэтиламина	37,90	37,83	—0,07	7,07	7,01	—0,01	44,50	44,33	—0,17

Таблица 2

№ по пор.	Наименование вещества	Содержание C в %			Содержание H в %			Содержание Hal в %		
		вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность
1	Дихлорантрацен	68,02	68,20	+0,18	3,24	3,29	+0,05	28,74	28,96	+0,22
			68,17	+0,15		3,21	—0,03		28,78	+0,04
2	Бромбензойная кислота	41,83	41,92	+0,09	2,50	2,60	+0,10	39,76	39,59	—0,17
			41,83	0		2,33	—0,17		39,61	—0,15
3	3,4-Дибром-2,5 диметилгексилдиол-2,5	31,81	32,11	+0,30	4,64	4,65	+0,01	52,93	53,08	+0,15
			32,01	+0,20		4,56	—0,08		52,81	—0,12
4	β-Бром-*p*-ди-трет. бутилбензол	62,44	62,51	+0,07	7,86	7,94	+0,08	29,69	29,36	—0,33
			62,68	+0,24		7,98	+0,12		29,56	—0,13
5	Гексахлорэтан	10,14	10,10	—0,04	—	—	—	89,86	90,10	+0,24
			10,13	—0,01					89,76	—0,10
6	Дихлорантрацен	68,02	67,96	—0,06	3,24	3,33	+0,09	28,74	28,77	+0,03
			67,96	—0,06		3,31	+0,07		28,74	0
7	1-Хлор-2-метил-2-*p*-кумилпропан	74,09	74,33	+0,24	9,09	9,16	+0,07	16,82	16,66	—0,16
8	1,2,3,4,-Тетрабром-γ-метилиндан	26,80	26,87	+0,07	1,80	1,72	—0,08	71,40	71,42	+0,02
			26,78	—0,02		1,80	0		71,37	—0,03
9	Гексахлорбутадиен-1,3	18,42	18,67	+0,25	—	—	—	81,58	81,38	—0,20
			18,78	+0,36					81,50	—0,08
10	Цис-2-метил-1-(α,β-дибромэтилен) циклогексанол-1	36,26	36,37	+0,11	4,71	4,82	+0,11	53,66	53,43	—0,23
			36,21	—0,05		4,80	+0,09		53,50	—0,16

Примечание. Опыты № 1,2,3,4 и 5 проведены с платиновой лодочкой, а опыты № 6,7,8,9 и 10 — с кварцевой лодочкой.

Таблица 3

№ по пор.	Наименование вещества	Содержание C в %			Содержание H в %		
		вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность
1	Этил-(β-фенилэтил) дихлорсилан	50,61	50,81 50,63	+0,20 +0,02	7,65	7,78 7,85	+0,13 +0,20
2	γ-Хлорпропилдиэтилхлорсилан	42,21	42,10	—0,11	8,10	8,18	+0,08
3	1-Триметилсилил-3-(дихлорметилсилил) пропан	36,68	36,41 36,46	—0,27 —0,22	7,91	7,91 7,82	0 —0,09
4	β,β-Дихлорвинилтриметилсилан	35,51	35,63 35,74	+0,12 +0,23	5,96	6,04 6,10	+0,08 +0,14
5	γ-(Паратимол) пропилтрихлорсилан	44,87	45,13 45,10	+0,26 +0,23	4,89	5,15 5,13	+0,16 +0,14
6	Фенил-*p*-толилборхлорид	72,78	72,91 72,79	+0,13 +0,01	5,64	5,57 5,50	—0,07 —0,14
7	Смешанный ангидрид *p*-хлорфенилпироборной и уксусной кислот	50,73	50,78 50,88	+0,05 +0,15	3,72	3,63 3,65	—0,09 —0,07

Таблица 3 (продолжение)

№ по пор.	Наименование вещества	Содержание Hal в %			Содержание B или Si в %		
		вычислено	найдено	разность	вычислено	найдено	разность
1	Этил-(β-фенилэтил) дихлорсилан	29,90	29,96 —	+0,06 —	11,84	11,81 11,86	+0,03 +0,02
2	γ-Хлорпропилдиэтилхлорсилан	35,60	35,50	—0,10	14,10	14,23	+0,13
3	1-Триметилсилил-3-(дихлорметилсилил) пропан	30,48	30,84 31,23	—0,09 +0,30	24,48	24,79 24,72	+0,31 +0,24
4	β,β-Дихлорвинилтриметилсилан	41,93	41,73 41,71	—0,22 —0,22	16,60	16,28 16,46	—0,32 —0,14
5	γ-(Паратимол) пропилтрихлорсилан	39,75	39,48 39,53	—0,27 —0,23	10,49	10,47 10,17	—0,02 —0,32
6	Фенил-*p*-толилборхлорид	16,53	16,32 16,32	—0,21 —0,21	5,05	4,95 4,97	—0,10 —0,08
7	Смешанный ангидрид *p*-хлорфенилпироборной и уксусной кислот	18,72	18,87 18,79	+0,15 +0,07	5,71	5,94 5,77	+0,23 +0,06

мере их накопления, могут вытекать из лодочки, и поэтому лодочку приходится промывать после 4—5 определений, т. е. в конце каждого рабочего дня. Кроме того, даже при столь высокой температуре используется лишь незначительная часть массы серебра. Поэтому мы решили заменить фольгу или сетку серебром в более подходящей форме.

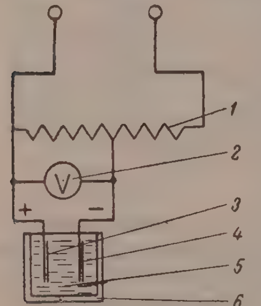
Подробное исследование поглотительной способности различных препаратов серебра было проведено [6] в 1956 г. Авторы предложили метод определения галоидов сожжением вещества в токе кислорода, причем галоид они улавливали электролитически осажденным серебром. В работе приведены сравнительные данные поглощения галоида при разных температурах серебряной сеткой и электролитически осажденным серебром. Оказалось, что электролитически осажденное серебро используется на 50%, тогда как серебряная сетка — всего только на 2%. Хотя Коршун и Шевелевой было показано, что при поглощении галоида серебряной фольгой или сеткой в слое длиной 60—70 *мм* при 550—600°, т. е. выше температур плавле-

ния галогенидов серебра, металл используется несколько лучше (на 5—10%), все же и эта величина остается неудовлетворительной. Поэтому мы решили перейти к улавливанию галоидов электролитически осажденным серебром *, проводя поглощение в лодочке, и, кроме того, при более низкой температуре (410—440°). Серебро удается использовать на 50% и более, причем получаются хорошие результаты анализа не только для галоидов, но и для углерода и водорода (табл. 2). Этот метод пригоден также для одновременного определения четырех элементов в кремне- и борорганических соединениях (табл. 3). Следует отметить, что при работе с электролитически осажденным серебром одного наполнения (0,4—0,7 *г*) достаточно для 30—50 определений, и таким образом отпадает необходимость в кропотливой ежедневной операции отмывки серебра.

Поскольку температура поглощения в предложенном методе ниже температуры плавления галогенидов серебра, оказалось возможным работать также и в кварцевой лодочке. Коррозия кварца при этом крайне незначительна. Поглощение галоида можно производить или после того, как продукты сожжения прошли окислительную зону нагревания, помещая лодочку в пришлифованный аппарат, или перед этой зоной, поместив лодочку непосредственно в трубку для сожжения. В первом случае, как это указано в работе Коршун и Шевелевой, в окислительной зоне необходимо иметь платиновый контакт для осуществления количественного окисления окиси углерода, так как галоид пассивирует процесс окисления. Во втором случае галоид поглощается до зоны окисления, а поэтому отпадает необходимость в платиновом контакте. Каждый из способов работы имеет свои преимущества: помещать лодочку в аппарат удобнее, чем в трубку, но при работе в трубке отпадает необходимость не только в платине, но и в пришлифованном аппарате. Поэтому аналитик должен сам решить, какой из способов его более устраивает.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При осаждении электролитического серебра в качестве анода употребляют серебряную пластинку, катодом служит серебряная проволока, а электролитом—раствор 0,7 *г* азотнокислого серебра в 0,5%-ной азотной кислоте. (фиг. 1). Серебро в виде нитевидных кристаллов осаждается на катоде под действием тока в 1,3—2,5 V. По окончании электролиза серебро отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Наполненную полученным серебром лодочку нагревают в течение часа в токе кислороде при 420—440°.



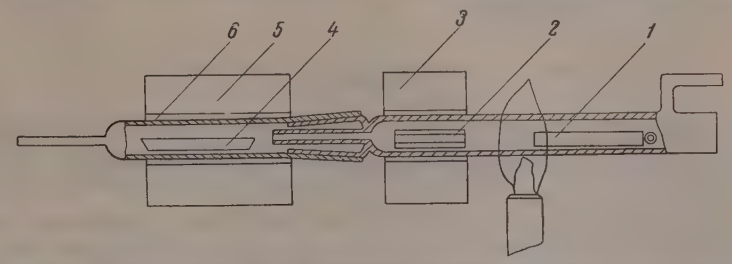
Фиг. 1. Схема получения электролитически осажденного серебра:

1 — реостат; 2 — вольтметр; 3 — серебряная пластинка; 4 — серебряная проволока; 5 —электролит 0,5 *N* HNO_3 с 0,7 *г* $AgNO_3$; 6 — сосуд на 100—200 *мл*

Анализ проводят в аппаратуре, принятой для скоростного метода определения углерода и водорода [1] (фиг. 2) или для одновременного определения углерода, водорода и серы или галоида [2, 3] (фиг. 3). Сожжение навески 3—8 *мг* вещества проводят за 15—20 мин. по скоростному методу с пиролизом при скорости тока кислорода 15—20 *мл* в 1 мин. Пла-

* Электролитически осажденное серебро, по данным рентгеновского фазового анализа, имеет кристаллическую структуру с кубической решеткой и центрованными гранями: *a* — 4,08Å. Кристаллы крупные с нижним пределом не менее 10^{-3} *см*. Оно имеет поверхность приблизительно в 200 раз большую, чем фольга толщиною 0,1 *мм*. Измерение величины удельной поверхности [7] электролитически осажденного серебра показало, что $S = 0,6 \pm 0,2$ *м²/г*, тогда как для фольги $S = 0,03$ *м²/г*.

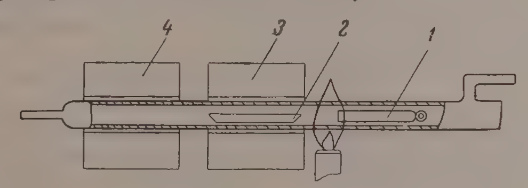
тиновую или кварцевую лодочку длиной 70—80 *мм*, содержащую 0,4—0,7 *г* электролитически осажденного серебра, помещают или в пришлифованный аппарат (в этом случае в зоне окисления должен быть платиновый контакт) или в трубку для сожжения перед печью на 900° и нагревают отдельной электропечью при 410—440°, как это показано на фиг. 2 и 3. Поглощение воды и двуокиси углерода производят ангидроном и аскари-



Фиг. 2. Схема аппаратуры для одновременного определения галоидов в присутствии платинового контакта:

1 — стаканчик с навеской; *2* — платиновый контакт; *3* — электропечь с температурой 950°; *4* — лодочка с электролитически осажденным серебром; *5* — электропечь с температурой 420—440°; *6* — пришлифованный аппарат

том, как обычно. По окончании сжигания отъединяют аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода, отодвигают печь, нагревающую серебро, и через 2 мин. вынимают лодочку с серебром и помещают ее на металлический блок. Взвешивание лодочки производят на десятой минуте, аппарата для поглощения воды — на пятнадцатой минуте, а аппарата для двуокиси углерода — на двадцатой минуте.



Фиг. 3. Схема аппаратуры для определения галоидов без платинового контакта:

1 — стаканчик с навеской; *2* — лодочка с электролитически осажденным серебром; *3* — электропечь с температурой 420—440°; *4* — электропечь с температурой 950°

В том случае, если все же приходится работать не с электролитически осажденным серебром, а с фольгой или сеткой, следует пользоваться только платиновой лодочкой, нагревая ее до 500—550°. При этом в конце каждого рабочего дня, после 4—5 определений, лодочку с отработанным серебром погружают на ночь в водный раствор аммиака. Перед началом работы вынимают серебро из лодочки. Лодочку промывают водой, кипятят 5 мин. в азотной кислоте, снова моют водой и прокаливают в окислительном пламени газовой горелки. Серебро промывают водой и восстанавливают метиловым спиртом. Платиновую лодочку можно иметь не только литую, но и согнуть самому из платиновой фольги. Одного наполнения лодочки 1—1,5 *г* достаточно для поглощения 15 *мг* хлора.

Ошибка определения при любом способе работы не превышает ±0,3% для всех трех элементов.

ВЫВОДЫ

1. Количественное поглощение галоидов электролитически осажденным серебром, помещенным в лодочку, происходит при 410—440°. Применение такого способа поглощения в методе одновременного определения угле-

рода, водорода и галоида, по Коршун и Шевелевой, позволяет определять все три элемента с ошибкой, не превышающей ±0,3%.

2. Предлагаемый метод пригоден для анализа кремне- и борорганических соединений. Наличие азота в соединении не мешает определению.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. О. Коршун и В. А. Климова. Ж. аналит. химии **2**, 274 (1947).
2. М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, Докл. АН СССР **60**, 63 (1948).
3. М. О. Коршун и Н. С. Шевелева. Ж. аналит. химии **11**, 376 (1956).
4. D. M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für Wissenschaftliche und technische Zwecke, Hamburg, 1906.
5. H. Kautsky, G. Fritz, H. P. Siebel, D. Siebel, Fresenius, Z. analist. Chem. **147**, 327 (1955).
6. T. Mitsui, H. Sato, Mikrochim. acta **II**, 1603 (1956).
7. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Н. Н. АВГУЛЬ, Г. И. БЕРЕЗИН, А. В. КИСЕЛЕВ и И. А. ЛЫГИНА

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ РЯДА ИЗОАЛКАНОВ, НАФТЕНОВ И ТОЛУОЛА НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

В работах [1—3] было показано, что теплота адсорбции н. алканов на графитированной саже аддитивно складывается из теплот адсорбции отдельных групп CH_2 и CH_3, составляющих их молекулы. Было показано также [4], что теплота адсорбции бензола на графитированной саже меньше теплоты адсорбции нормального углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле н. гексана. Эти экспериментальные данные согласуются с теоретическими расчетами энергии адсорбции на графите [1—6].

В настоящей работе исследованы теплоты адсорбции следующих углеводородов: трех изоалканов — неогексана (2,2-диметилбутана), изогептана (3-метилгексана), изооктана (2,2,4-триметилпентана); двух алициклических — циклопентана и метилциклопентана и одного алкилароматического — толуола. Эти углеводороды были выбраны с целью проследить влияние на адсорбционные свойства разветвления цепи, замыкания ее в цикл, введения алифатичесого заместителя в нафтеновый цикл и ароматическое кольцо. Ранее теплота адсорбции измерялась лишь для циклопентана и только на неграфитированной саже [7].

Такие данные позволяют сопоставить теоретически рассчитанные величины с экспериментальными. В этой статье полученные данные подвергнуты термодинамической обработке. Результаты теоретического расчета энергии адсорбционных сил для этих углеводородов были даны в [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента, как и в работах [1—4], была использована сажа Сферон-6, графитированная при 1700° в токе водорода, с удельной поверхностью 92 *м²/г**. Константы использованных углеводородов приведены в табл. 1**.

Таблица 1

Константы примененных углеводородов

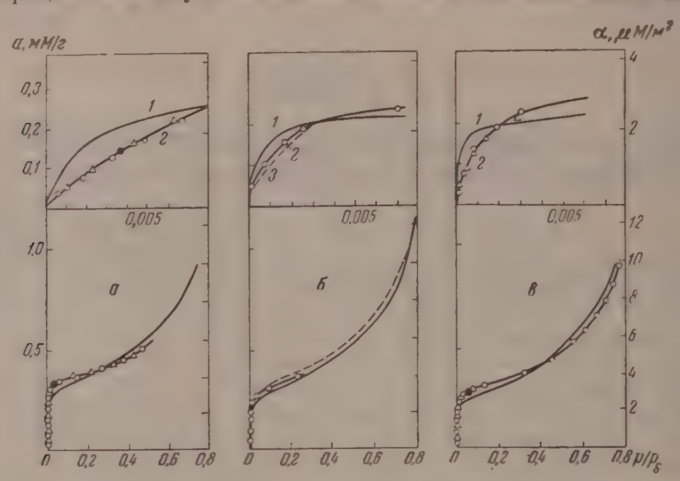
Углеводороды	d_4^{20}	n_D^{20}	Упругость пара p_s в *мм* рт. ст.	Температура кипения при 760 *мм* рт. ст. в °С
2,2-Диметилбутан	—	1,3687	111,7 (0°)	49,7
3-Метилгексан	0,6870	1,3887	47,3 (19,4°)	91,5
2,2,4-Триметилпентан	0,6918	1,3913	34,2 (17,4°)	99,2
Циклопентан	0,7454	1,4063	103,6 (0°)	49,0
Метилциклопентан	—	1,4097	—	71,0
Толуол	—	1,4950	19,6 (17,4°)	110

* Та же сажа, прокаленная при 2800°, была применена нами в [8], причем в средней области заполнения монослоя теплота адсорбции не изменилась.

** Углеводороды были получены из Института органической химии АН СССР от Е. А. Михайловой, А. Ф. Платэ, А. Л. Либермана и С. В. Зотовой. Авторы выражают этим лицам свою благодарность.

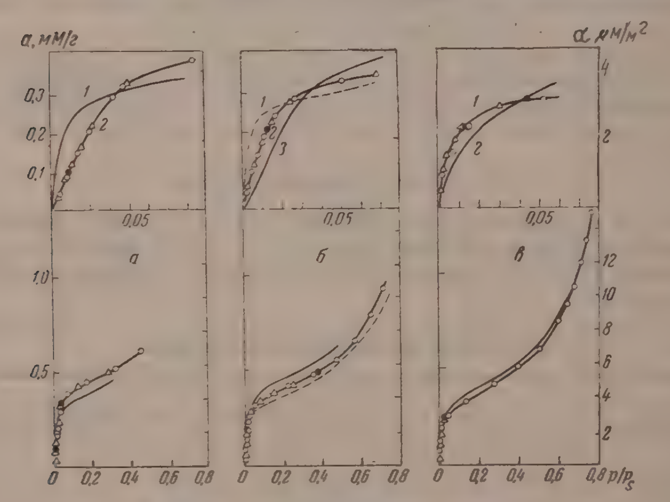
Как и в [1—4], дифференциальные теплоты адсорбции определялись при 20° в калориметре с постоянным теплообменом (модель 1953 г.), а величины адсорбции — при помощи вакуумных жидкостных капиллярных микробюреток [9].

На фиг. 1 и 2 в относительном (a) и в абсолютном (α) масштабах величин адсорбции и в двух масштабах величин относительных давлений



Фиг. 1. Изотерма адсорбции на графитированной саже Сферон-6 паров:

а — н. гексана (*1*), 2,2-диметилбутана (*2*); *б* — н. гептана (*1*), 3-метилгексана (*2*) и н. гексана (*3*); *в* — н. октана (*1*) и 2,2,4-триметилпентана (*2*). Черные точки — десорбция

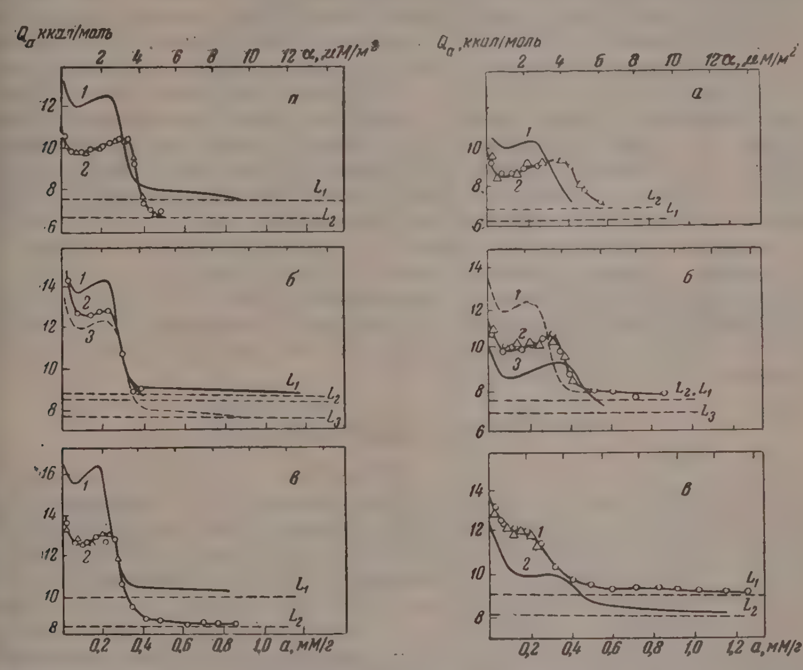


Фиг. 2. Изотермы адсорбции на графитированной саже Сферон-6 паров:

а — н. пентана (*1*) и циклопентана (*2*); *б* — н. гексана (*1*), метилциклопентана (*2*) и циклопентана (*3*); *в* — толуола (*1*) и бензола (*2*). Черные точки — десорбция

p/p_s представлены полученные изотермы адсорбции паров углеводородов (кривые с точками) и нужные для сравнения изотермы адсорбции нормальных углеводородов и бензола, взятые из работ [1—4] (кривые без точек). Для каждого пара было проведено по нескольку серий опытов, результаты которых совпали; изотермы были вполне обратимы.

Из фиг. 1 видно, что изотермы адсорбции изоалканов в начальной части идут ниже изотерм адсорбции соответствующих н. алканов. В области более высоких p/p_s изотермы адсорбции пересекаются дважды. На фиг. 2,*а* сопоставлены изотермы адсорбции н. пентана и циклопентана. Изотерма адсорбции циклопентана в начальной части идет значительно ниже изотермы адсорбции н. пентана и, кроме того, изотерма адсорбции циклопен-



Фиг. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции на графитированной саже Сферон-6 от адсорбированного количества паров:

а — н. гексана (*1*) и 2,2-диметилбутана (*2*); *б* — н. гептана (*1*), 3-метилгексана (*2*) и н. гексана (*3*); *в* — н. октана (*1*) и 2,2,4-триметилпентана (*2*). Горизонтальными пунктирами отмечены соответствующие величины теплот конденсации L

Фиг. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции на графитированной саже Сферон-6 от адсорбированного количества паров:

а — н. пентана (*1*) и циклопентана (*2*); *б* — н. гексана (*1*), метилциклопентана (*2*) и циклопентана (*3*); *в* — толуола (*1*) и бензола (*2*). Горизонтальными пунктирами отмечены соответствующие величины теплот конденсации

тана в области малых заполнений несколько вогнута. Из начальных участков изотерм рис. 2,*б* и 2,*в* видно, что введение метильной группы в пятичленное нафтеновое кольцо и в ароматическое кольцо увеличивает адсорбцию по сравнению с исходными циклопентаном и бензолом. При больших p/p_s изотермы адсорбции бензола и толуола сближаются (фиг. 2,*в*).

Зависимость дифференциальных теплот адсорбции Q_a от адсорбированного количества a и α представлена на фиг. 3 и 4. Из фиг. 3 видно, что теплоты адсорбции изоалканов в монослое меньше теплот адсорбции соответствующих н. алканов. Теплота адсорбции циклопентана меньше теплоты адсорбции н. пентана (фиг. 4, *а*), причем чистая теплота адсорбции $Q_a - L$ циклопентана при заполнении $\theta = 0{,}5$ составляет лишь 2 *ккал/моль*, т. е. приблизительно в два раза меньше чистой теплоты адсорбции н. пентана. Вместе с тем теплота адсорбции циклопентана заметно растет с ростом заполнения поверхности сажи θ, причем увеличение теплоты адсорбции в интервале θ от 0,3 до 1 составляет $\sim$40% от чистой теплоты адсорбции при $\theta = 0{,}5$. Таким образом, в случае циклопентана чистая теплота адсорбции относительно невелика, а энергия взаимодей-

ствия молекул циклопентана в адсорбционном слое значительна. Введение метильной группы в пятичленное нафтеновое и ароматическое кольцо увеличивает теплоту адсорбции, как это следует из сопоставления теплот адсорбции циклопентана и метилциклопентана, с одной стороны (фиг. 4,*б*), и бензола и толуола, с другой (фиг. 4, *в*).

Для всех изученных углеводородов при переходе к заполнению второго слоя теплоты адсорбции резко падают, и в области больших заполнений (при $\theta > 3$) становятся близкими к теплотам конденсации. Исследование теплот адсорбции паров при больших заполнениях было проведено в случае изооктана, метилциклопентана и толуола. Интегрированием кривых дифференциальных чистых теплот адсорбции этих углеводородов были получены следующие величины чистых теплот насыщения q_s (в *эрг/см²*): изооктан 62, метилциклопентан 58, толуол 44. Величину полной поверхностной энергии ε удалось получить только для толуола, для которого известна зависимость поверхностного натяжения σ от температуры [10]. Это позволило определить абсолютную величину теплоты смачивания q_l толуолом графитированной сажи [11]: $q_l = q_s + \varepsilon = 44 + 73 = 117$ *эрг/см²*. Работа смачивания толуолом составляет 95 *эрг/см²*, и энтропия смачивания им равна —0,074 *эрг/град·см²*. Величина q_l для толуола близка к соответствующим величинам для бензола (118 *эрг/см²*) [4] и н. алканов (123—127 *эрг/см²*) [1—3].

Термодинамика адсорбции паров

Уравнения изотерм адсорбции. Изотермы адсорбции паров изученных нами н. алканов хорошо выражаются уравнениями Ленгмюра и БЭТ, причем оба уравнения дают близкие величины емкости плотного монослоя α_m и константы равновесия K и C [1—4]. При переходе от пентана к октану наблюдалось расширение пределов применимости уравнения БЭТ в сторону больших p/p_s и θ, которое связано с тем, что предпосылка теории БЭТ: $Q_{a2} - L \ll Q_{a1} - L$, где Q_{a1} и Q_{a2} — теплоты адсорбции в первом и во втором слое и L — теплота конденсации, при переходе от пентана к октану выполняется все лучше [3]. К полученным в настоящей работе изотермам адсорбции паров углеводородов были также применены эти уравнения. В табл. 2 приведены константы эти уравнений, пределы θ, в которых они выполняются, величины отношений прироста теплоты адсорбции в первом слое от ее минимального до максимального значения ΔQ_{a1} к величине чистой теплоты адсорбции в первом слое при $\theta = 0{,}5$ и величины отношений чистой теплоты адсорбции во втором и первом слоях.

Изотермы адсорбции изогептана, изооктана и толуола хорошо выражаются уравнением Ленгмюра, причем при переходе от изогептана к изооктану наблюдается расширение пределов выполнимости уравнения в сторону бо́льших заполнений поверхности. Аналогичное явление наблюдается при переходе от бензола [4] к толуолу, что соответствует увеличению энергии взаимодействия с адсорбентом и относительному уменьшению взаимодействия молекул адсорбата между собой. При переходе от бензола [4] к толуолу пределы выполнимости уравнения БЭТ расширяются от $\theta = 1{,}1$ для бензола до $\theta = 1{,}7$ для толуола, что связано с уменьшением отношения теплот адсорбции второго и первого слоев.

Из величин емкости плотного монослоя α_m, определенных по уравнению БЭТ, рассчитана площадь, занимаемая молекулами этих углеводородов в плотном монослое $\omega_0 = 1/\alpha_m$ (табл. 2).

Эти величины показывают, что молекулы изоалканов в монослое ориентированы так, что наибольшее число атомов углерода расположено на наиболее близком расстоянии к поверхности. Молекулы метилциклопентана и толуола расположены плоскостью колец параллельно поверхности адсорбента.

Таблица 2

Константы уравнений Ленгмюра и БЭТ и пределы их применимости для адсорбции ряда углеводородов на графитированной саже

Углеводороды	$\frac{\Delta Q_{a1}}{Q_{\theta=0,5} - L}$	Уравнение Ленгмюра			$K = \frac{1}{(p/p_s)}$ [1] $\theta = 0,5$
		α_m μ М/м²	пределы применимости по θ	K из графика изотермы	
2,2-Диметилбутан	0,21	—	—	—	250
3-Метилгексан	0,06	3,31	до 0,9	700	670
2,2,4-Триметилпентан	0,06	3,10	до 1,0	950	1000
Циклопентан	0,40	—	—	—	50
Метилциклопентан	0,23	—	—	—	110
Толуол	—	3,52	от 0,55 до 0,85	160	160

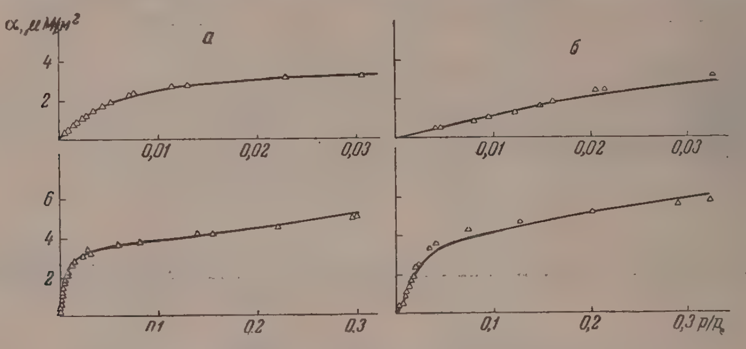
Таблица 2 (продолжение)

Углеводороды	$\frac{Q_{\theta=1,5} - L}{Q_{\theta=0,5} - L}$	Уравнение БЭТ				α_m по точке B μМ/м²
		α_m μ М/м²	пределы выполнимости по θ	c	ω_0 Å²	
2,2-Диметилбутан	0,15	3,62	до 1,2	200	46,0	3,70
3-Метилгексан	0,1	3,08	до 1,3	—	54,0	3,15
2,2,4-Триметилпентан	0,07	3,05	до 1,3	—	54,5	3,15
Циклопентан	0,20	—	—	—	—	4,35
Метилциклопентан	0,15	3,6	до 1,2	200	46	3,7
Толуол	0,1	3,6	до 1,7	100	46	3,6

Расчет ω_0 для н. алканов, проведенный в [3], показал, что при увеличении молекулы н.алкана на звено CH_2 ω_0 увеличивается на 5—6 Å². Этот же инкремент площади наблюдается при переходе от бензола [4] к толуолу, когда ω_0 меняется от 40,3 до 46 Å². При расчете ω_0 для изоалканов также оказывается применимой аддитивная схема. ω_0 молекулы 3-метилгексана составляет 54,0 Å², т. е. среднее между н.гексаном и н.гептаном (51,5 и 57, 3 Å² соответственно). Эта величина получается при наиболее энергетически выгодном расположении 3-метилгексана, когда на поверхности расположены две группы CH_3, три группы CH_2 и одна группа CH, ответвленная же группа CH_3 расположена под углом к поверхности, так что на нее приходится меньшая величина площади, приблизительно 3Å². В случае неогексана к плоскости адсорбента обращены все звенья молекулы кроме одной группы CH_3, которая расположена перпендикулярно и не должна играть существенной роли, поэтому ω_0 неогексана должна быть близка к ω_0 для н.пентана (на опыте наблюдается 46,0 и 45,0Å² соответственно). В случае адсорбции изооктана наиболее выгодным будет такое расположение, когда шесть групп молекулы (три группы CH_3, одно звено C, одна группа CH_2 и одна группа CH) обращены к плоскости адсорбента. Одна группа CH_3 обращена перпендикулярно и не дает вклада в ω_0, одна группа CH_3 дает половинный вклад, так как расположена под значительным углом; отсюда ω_0 молекулы изооктана должна быть близко к среднему значению между ω_0 н. гексана и н. гептана, т. е. 54,4 Å². Опыт дает 54,5 Å².

Размеры и ориентация молекул объясняют двойное пересечение изотерм адсорбции н. гексана и неогексана (фиг. 1, *а*) и н. октана и изооктана (фиг. 1, *в*). Первое пересечение изотерм соответствующих нормальных и изоалканов при заполнении первого слоя (в области относительных дав-

лений p/p_s до 0,01) связано с большей площадью, занимаемой моле-кулой н. алкана по сравнению с молекулой соответствующего изоалкана. Второе пересечение в области p/p_s = от 0,3 до 0,4 объясняется тем, что энергия адсорбции второго слоя разветвленных молекул изоалканов, образующегося поверх более толстого первого слоя, меньше энергии ад-сорбции второго слоя молекул н. алканов. Например, чистая теплота ад-сорбции изоалкана при $\theta = 1,5$ равна 0,15—0,20 *ккал/моль*, а чистая



Фиг. 5. Изотермы адсорбции н. пентана (*а*) и циклопентана (*б*). Точки — опытные данные. Сплошные линии рассчитаны по уравнению (1)

теплота адсорбции н. октана при том же заполнении поверхности состав-ляет 0,4—0,5 *ккал/моль* [2, 3]. Пересечение изотерм адсорбции н. пен-тана и циклопентана (фиг. 2, *а*), циклопентана и метилциклопентана (фиг. 2, *б*), бензола и толуола (фиг. 2, *в*) связано с тем, что площади, за-нимаемые молекулами н. пентана, метилциклопентана и толуола, больше площадей, занимаемых молекулами циклопентана и бензола.

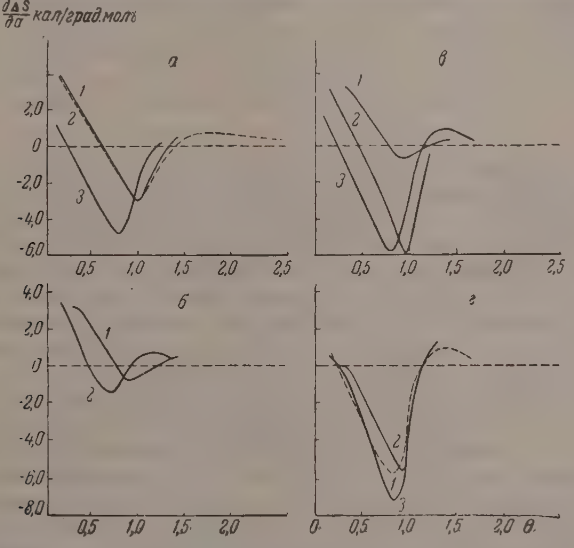
Из приведенных в табл. 2 данных видно, что межмолекулярные взаимо-действия в адсорбционном слое играют относительно наибольшую роль для циклопентана, метилциклопентана и неогексана. Так, увеличение теплоты адсорбции по мере заполнения первого слоя для циклопентана достигает 40% чистой теплоты адсорбции, для метилциклопентана 23% и для неогексана 21%. Этим объясняется неприменимость уравнения Ленг-мюра для адсорбции этих углеводородов. Взаимодействия в адсорбцион-ном слое между адсорбированными молекулами особенно сильно сказы-ваются для циклопентана. Для описания этой изотермы нами было при-менено уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, приближенно учитывающее взаимодействие адсорбат — адсорбат [12—14]

$$p/p_s = \frac{\theta(1-p/p_s)^2}{K_1'[1-\theta(1-p/p_s)]\,[1+K_n\theta(1-p/p_s)]}. \qquad (1)$$

Здесь K_1' — константа равновесия, характеризующая взаимодействие адсорбат—адсорбент; K_n—константа равновесия, характеризующая взаи-модействие адсорбат — адсорбат. Из линейного графика этого уравнения [15] можно определить эти константы. Для расчета θ нужно знать величину α_m. Уравнение БЭТ к изотерме адсорбции циклопентана не применимо, однако величину емкости монослоя можно определить по точке B, откуда $\alpha_m = 4,35\ \mu M/м^2$ и $\omega_0 = 38,5$ Å². Эта величина ω_0 близка к $\omega_0 = 39$Å², полученной из молярного объема жидкого циклопентана и ван-дер-ваальсовой толщины его молекулы, равной ~4 Å. Принимая эту величину α_m из графика уравнения (1), находим $K_1' = 20$ и $K_n = 2,5$, что также указывает на относительно большую роль взаимодействий между сравнительно слабо адсорбирующимися молекулами циклопентана

[17]*. Расчет изотермы адсорбции н. пентана по уравнению (1), сделанный для сравнения, приводит к величинам $K_1' = 165$ и $K_n = 0{,}45$, что говорит об относительно большем взаимодействии молекул адсорбата с адсорбентом и относительно меньшем взаимодействии их между собой. На фиг. 5 опытные точки при адсорбции н. пентана и циклопентана сопоставлены с изотермами адсорбции, вычисленными по уравнению (1) при применении полученных констант равновесия K_1' и K_n. Из фиг. 5 видно, что опытные данные удовлетворительно описываются этим уравнением от малых величин относительных давлений вплоть до $p/p_s = 0{,}3$.

Свободная энергия и энтропия адсорбции. На основании экспериментальных изотерм адсорбции $\alpha\ (p/p_s)$ и дифференциальных теплот адсорбции $Q_a(\alpha)$, как и в [1—4], были определены зависимости дифференциальных изменений свободной энергии $\Delta\mu = \frac{\partial\Delta F}{\partial\alpha} = RT\ln p/p_s$, полной энергии $\frac{\partial\Delta U}{\partial\alpha} = -(Q_a - L)$ и энтропии адсорбции $\frac{\partial\Delta S}{\partial\alpha} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial\Delta U}{\partial\alpha} - \frac{\partial\Delta F}{\partial\alpha}\right]$ от заполнения поверхности. Ход кривых изменения свободной энергии при адсорбции всех углеводо-



Фиг. 6. Зависимость дифференциального изменения энтропии от θ при адсорбции на графитированной саже Сферон-6 паров:

а — циклопентана (*1*), метилциклопентана (*2*) и н. пентана (*3*); *б* — бензола (*1*) и толуола (*2*); *в* — бензола (*1*), 2,2-диметилбутана (*2*) и н. гексана (*3*); *г* — н. гексана (*1*), 3 — метилгексана (*2*) и н. гептана (*3*)

родов аналогичен таковому для гексана [1]. Об изменении полной энергии можно судить по уже рассмотренным кривым дифференциальных теплот адсорбции. Кривые зависимости дифференциальной энтропии адсорбции от θ сопоставлены на фиг. 6. В качестве стандартного состояния было выбрано состояние чистой жидкости [1—4].

На фиг. 6, *а* сопоставлены энтропийные кривые для н. пентана, циклопентана и метилциклопентана. Эти кривые для циклопентана и метил-

* Весьма нужны опыты с сажей, обладающей еще более однородной поверхностью, для которой вогнутая форма изотермы должна быть более резко выраженной [15, 16], а также опыты с циклогексаном и неопентаном, для которых K_n должна быть значительной величиной.

циклопентана близки. По сравнению с энтропийной кривой для н. пентана они сдвинуты в более положительную область. Это указывает на бóльшую подвижность на поверхности сажи циклических углеводородов по сравнению с нормальными. Кроме того, минимум на энтропийных кривых для циклопентана и метилциклопентана лежит при $\theta = 1$, в отличие от кривой для н. пентана, минимум которой находится при $\theta = 0{,}75$. Такой сдвиг

Таблица 3

Стандартные (для $\theta = 0{,}5$) термодинамические характеристики адсорбции паров ряда углеводородов на графитированной саже при 20°

Углеводороды	$\Delta\mu°$ ккал/моль	$Q°_a$ ккал/моль	L ккал/моль	$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial \alpha}\right)°$ ккал/моль	$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha}\right)°$ кал/моль·град	ΔS_m кал/моль·град
2,2-Диметилбутан	—3,2	10,0	6,7	—3,3	—0,3	—0,6
3-Метилгексан	—3,8	12,7	8,4	—4,3	—1,7	—1,8
2,2,4-Триметилпентан	$—4{,}0_5$	12,7	$8{,}4_5$	$—4{,}2_5$	—0,7	—1,7
Циклопентан	—2,3	8,9	6,9	—2,0	+0,8	+0,8
Метилциклопентан	$—2{,}7_5$	10,2	7,6	—2,6	+0,5	+0,6
Толуол	$—2{,}8_5$	12,1	9,1	—3,0	—0,5	+0,8

минимума энтропийной кривой к $\theta = 1$ обязан, по-видимому, сильным боковым взаимодействиям, которые испытывают молекулы циклопентана и метилциклопентана в адсорбционном слое. Большая роль боковых взаимодействий молекул изоалканов приводит к меньшей подвижности их в плотном адсорбционном слое. Это видно из сопоставления энтропийных кривых для н. гексана и неогексана (фиг. 6, *в*) и для н. гексана, изогептана и н. гептана (фиг. 6, *г*). Минимум на энтропийных кривых неогексана и изогептана сдвинут к $\theta = 1$. Эгропийная кривая для толуола (фиг. 6, *б*) несколько сдвинута в отрицательную область по сравнению с кривой для бензола, и ее минимум лежит при меньших заполнениях поверхности. Это соответствует бóльшим величинам теплот адсорбции толуола и меньшей относительной роли боковых взаимодействий его молекул в адсорбционном слое, чем в случае бензола. Сопоставление энтропийных кривых показывает, что подвижность молекул толуола меньше подвижности молекул бензола. В табл. 3 приведены также величины среднего молярного изменения энтропии ΔS_m; они показывают, что перенос моля изоалканов из жидкости в плотный монослой на поверхности сажи связан с уменьшением энтропии, т. е. с потерей подвижности молекул. Для циклических же углеводородов и толуола происходит увеличение энтропии, что свидетельствует о большей, чем в жидкости, подвижности этих молекул в адсорбционном слое.

В настоящей работе мы ограничимся такой качественной интерпретацией энтропийных кривых; количественную их обработку при помощи учета потери и приобретения различных степеней свободы при адсорбции мы надеемся сделать позже.

Стандартные термодинамические величины для адсорбции паров на графитированной саже. В табл. 3 приведены стандартные величины теплот адсорбции, полной энергии, свободной энергии и энтропии адсорбции, а также среднее молярное изменение энтропии адсорбции для заполнения плотного монослоя. Эти характеристики зависят от строения молекул углеводородов.

В [1—3] было найдено, что теплота адсорбции н. алканов является аддитивной функцией числа атомов углерода в их молекуле. Инкремен-

ты стандартной теплоты адсорбции группы CH_2 и CH_3 в молекуле н. алкана, расположенной плоско на поверхности графитированной сажи, равны 1,9 и $2{,}2_5$ *ккал/моль* соответственно. Интересно применить аддитивную схему к адсорбции углеводородов более сложного строения. При этом необходимо учитывать ориентацию молекулы в адсорбционном слое и ее геометрическую конфигурацию. Более удаленные от поверхности звенья разветвленных углеводородов дают меньший вклад в изменение термодинамических величин. Надо учесть расстояние отдельных звеньев разветвленных углеводородов от поверхности адсорбента. Если принять расстояния отдельных звеньев в молекуле н. алканов от поверхности равным z, то отдельные звенья разветвленных молекул изученных нами углеводородов будут находиться на следующих расстояниях от поверхности. Изогептан: две группы $CH_3 : z$; три группы $CH_2 : z$; $CH : z$; $CH_3 : z + 1{,}2$ Å. Неогексан: две группы $CH_3 : z$; $CH_2 : z$; $C : z + 0{,}5$ Å. $CH_3 : z + 0{,}5$ Å; $CH_3 : z + 2{,}0$ Å. Изооктан: три группы $CH_3 : z$, $CH_2 : z$; $C : z + 0{,}5$ Å; $CH : z + 0{,}5$ Å; $CH_3 : z + 1{,}7$ Å; $CH_3 : z + 2{,}0$ Å. Циклопентан: пять групп CH_2 на одинаковом расстоянии z. Метилциклопентан; четыре группы $CH_2 : z$; $CH : z$; $CH_3 : z + 1{,}2$ Å. Толуол: C_6H_5 около z; $CH_3 : z$. Исходя из экспериментальных стандартных величин теплоты и свободной энергии адсорбции изогептана, нами были вычислены инкременты Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ для группы CH_3 ($z + 1{,}2$ Å) 0,9 и $-0{,}1$ *ккал/моль* соответственно. Наши данные не позволяют пока еще точно определить инкременты стандартных величин для всех звеньев, встречающихся на разных расстояниях в разветвленных молекулах изооктана и неогексана, тем не менее можно провести приближенный расчет стандартных величин Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ изооктана из данных для неогексана, изогептана и н. алканов. Структура изооктана повторяет структуру неогексана с той лишь разницей, что два атома водорода группы CH_3 ($z + 0{,}5$Å) неогексана заменены на две группы CH_3, одна из которых находится на расстоянии z от поверхности, а другая на расстоянии $z + 1{,}7$ Å. Соответствующими величинами Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ для группы CH_3 ($z + 1{,}7$ Å) мы пока не располагаем; нам известны лишь инкременты Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ для менее удаленной группы CH_3($z + 1{,}2$ Å) в молекуле изогептана. Можно принять приближенно величины инкрементов Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ для группы CH_3($z+1{,}7$ Å) равными $0{,}5 \pm 0{,}2$ *ккал/моль* и $-0{,}1 \pm 0{,}1$ *ккал / моль* соответственно. Тогда $Q^0_{a\ \text{изооктан}} = Q^0_{a\ \text{неогексан}} + Q^0_{a\ CH_2(z)} + Q^0_{a CH_2(z+1{,}7\text{Å})} = 10{,}0 + 1{,}9 + 0{,}5 = 12{,}4$ *ккал / моль*. Опыт дает 12,7 *ккал / моль*. Аналогично $\Delta\mu^0_{\text{изооктан}} = \Delta\mu^0_{\text{неогексан}} + \Delta\mu^0_{CH_2(z)} + \Delta\mu^0_{CH_2(z+1{,}7\text{Å})} = -3{,}2 - 0{,}6 - 0{,}1 = -3{,}9$ *ккал / моль*, а экспериментально найдено $\Delta\mu^0 = -4{,}0$ *ккал / моль*.

Расчет показывает, что в случае циклопентана стандартная теплота адсорбции составляла бы 9,5 *ккал / моль*, в то время как экспериментально получено 8,9 *ккал / моль*. Такое расхождение (0,6 *ккал / моль*) может, по-видимому, объясняться разными причинами. Возможно, что в отличие от н. алканов группы CH_2 пятичленного кольца не могут занять на поверхности решетки графита наиболее энергетически выгодные положения. С другой стороны, расчет стандартных величин Q_a^0 и $\Delta\mu^0$ по схеме: $Q^0_{a\ \text{метилциклопентан}} = 4\ Q^0_{a\ CH_2(z)} + Q^0_{a\ CH\ (z)} + Q^0_{a\ CH_3\ (z+1{,}2\text{Å})} = 10{,}0$ *ккал / моль* (найдено 10,2 *ккал / моль*) и $\Delta\mu^0 = -2{,}75$ (найдено $-3{,}0$) *ккал / моль* дает хорошее согласие с опытом.

При переходе от бензола к толуолу стандартные величины теплоты и свободной энергии увеличиваются соответственно на 2,1 и $-0{,}45$ *ккал/моль*. Эти величины весьма близки к соответствующим инкрементам для группы $CH_2(z)$, т. е. для толуола стандартные термодинамические величины могут быть получены суммированием соответствующих инкрементов для ароматического кольца и группы CH_2 н. алканов.

Таким образом, аддитивная схема расчета стандартных термодинамических величин применима и для ряда углеводородов сложного строения. При этом нужно учитывать ориентацию молекул на поверхности и их геометрическую конфигурацию.

В дальнейшем следует изучить адсорбционные свойства ряда других углеводородов разного строения. Это позволит накопить достаточно данных для описания термодинамических величин, характеризующих адсорбцию углеводородов различного строения, и вывести на их основе закономерности изменения энергии адсорбции и констант адсорбционного равновесия для углеводородов различного строения.

ВЫВОДЫ

1. В калориметре с постоянным теплообменом измерены дифференциальные теплоты и изотермы адсорбции на графитированной саже паров неогексана, 3-метилгексана, 2, 2, 4-триметилпентана, циклопентана, метилциклопентана и толуола.

2. Стандартные теплоты адсорбции изоалканов и нафтенов меньше теплот адсорбции соответствующих н. алканов. В случае циклопентана чистая теплота адсорбции вдвое меньше, чем у н. пентана. Вследствие этого при адсорбции циклопентана сильно сказываются притяжения молекул в адсорбционном слое, и изотерма адсорбции циклопентана в начальной части вогнута. Она не описывается уравнением БЭТ, но описывается уравнением, учитывающим взаимодействие адсорбат—адсорбат.

3. Энтропийные кривые показывают, что состояние изоалканов и нафтенов в плотном адсорбционном слое на графите ближе к жидкому, чем н. алканов. Метильная группа в молекуле толуола уменьшает ее подвижность.

4. Предложена аддитивная схема расчета занятых молекулами площадей, стандартной теплоты и свободной энергии адсорбции разветвленных углеводородов.

Институт физической химии Академии наук СССР

Поступило 25.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Ж. физ. химии 30, 2106 (1956).
2. A. V. Kiselev, Procedings of the Second International Congress of Surface Activity, v. 2, p. 168, London, 1957.
3. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1021.
4. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1304.
5. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев. Докл. АН СССР 112, 673 (1957).
6. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1314.
7. R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley, W. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 72, 40 (1950).
8. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и А. Н. Королев, Коллоидн. ж. 20, 298 (1958).
9. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии 31, 1111 (1957).
10. Landolt-Börstein, Physikalische chemische tabellen, b. I, s. 234, Auf. 5 (1923).
11. А. В. Киселев, Ж. физ. химии 20, 239 (1946).
12. А. В. Киселев, Докл. АН СССР 117, 1023 (1957).
13. А. В. Киселев и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 520.
14. А. В. Киселев, Коллоид. ж. 20, 338 (1958).
15. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицын и Е. В. Храпова, Коллоид. ж. 20, 444 (1958).
16. S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Sci. 10, 330 (1955).
17. A. V. Kiselev, Structure and Properties of porous materials, p. 189. London, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Н. П. КЕЙЕР и Л. Н. КУЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ЗАКИСИ НИКЕЛЯ И ЕЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ОКИСЛОМ ЛИТИЯ

Для развития теории химической адсорбции и вскрытия природы ак-ивной поверхности представляет интерес изучение химической адсорбции ıа твердых растворах окислов, отличающихся электронными свойствами. Электропроводность закиси никеля может изменяться в широких преде-ıах растворением в ее решетке окислов металлов, отличающихся валент-юстью от никеля [1]. Данные по изучению химической адсорбции на таких юлупроводниковых системах в литературе отсутствуют.

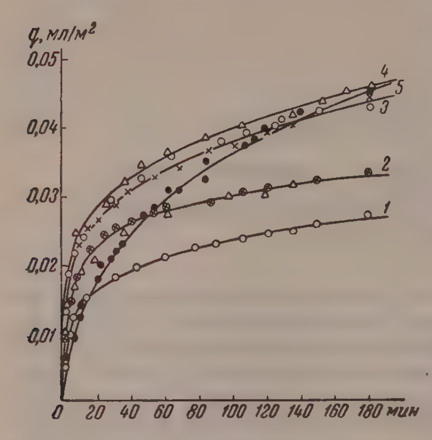
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследовались закономерности химической адсорбции различных азов (O_2, CO, CO_2, C_2H_2) на закиси никеля и ее твердых растворах окислом лития, а также на тройных системах закиси никеля, окисла ития и окисла железа. Закись никеля готовилась разложением карбоната иикеля на воздухе при температуре 900° в течение 2,5 час. Твердые рас-воры получались в тех же условиях разложением смесей карбонатов ни-селя и лития. В случае тройных систем (NiO_2, Li_2O, Fe_2O_3) катализатор дополнительно пропитывался азотнокислым железом, после чего просу-пивался, а затем прокаливался, как обычно. Наличие твердых растворов контролировалось рентгенографически. С ростом концентрации катиона ития в решетке параметр ее уменьшается.

Величины удельных поверхностей определялись по методу БЭТ из равновесных изотерм физической адсорбции криптона при температуре жидкого азота (—195°). Растворение окисла лития уменьшало величину удельной поверхности от 1 *м²/г* (для NiO) до 0,3 *м²/г* (для NiO 8 ат.% Li). Адсорбция изучалась в вакуумной установке обычного типа по падению давления, которое регистрировалось манометром Мак-Леода. Для того тобы исключить влияние давления на кинетику, оно снижалось только в ределах 10% от начального, затем снова доводилось до исходного впуском аза из большой колбы с постоянным давлением. Катализатор защищал-я от паров смазки и ртути двумя U-образными ловушками, одна из кото-ых находилась на кварцевом реакторе [2]. Адсорбция газов проводилась а гранулированном катализаторе, который до опыта обезгаживался при емпературе 550° в течение 5 час. в случае адсорбции кислорода (на 10 *г*) при 500° в течение 1,5 час. в случае CO и C_2H_2 (на 1 *г* катализатора).

Адсорбция кислорода. Адсорбция кислорода исследовалась в интервале емператур 200—360° при давлении 0,09 *мм* на NiO и твердых растворах $NiO(Li_2O)$, содержащих 0,2; 0,4; 0,8 и 8,0 ат. % Li в расчете на сумму сех катионов. Кинетические изотермы адсорбции кислорода изображены а фиг. 1. Начальная скорость адсорбции кислорода при растворении в за-иси никеля небольшого количества окисла лития возрастает и достигает аксимума при содержании 0,8 ат. % Li, а затем снижается у образца, одержащего 8 ат. % Li. Увеличение скорости адсорбции при растворе-

нии в NiO окисла лития приводит к более высокой степени заполнения поверхности. Максимальная величина заполнения поверхности при 353° на твердом растворе NiO (0,8 ат. % Li) составляет 27% от монослоя, в то время как на NiO в тех же условиях она доходит до 15% от монослоя, считая, что адсорбция происходит на катионах Ni^{2+} и сопровождается диссоциацией O_2 на атомы.



Фиг. 1. Кинетические изотермы активированной адсорбции кислорода:

1 — NiO; 2 — NiO (0,2 ат. % Li), 3 — NiO (0,4 ат. % Li); 4 — NiO (0,8 ат. % Li); 5 — NiO (8,0 ат % Li). Условия опыта: температура 355°; давление 0,09 мм

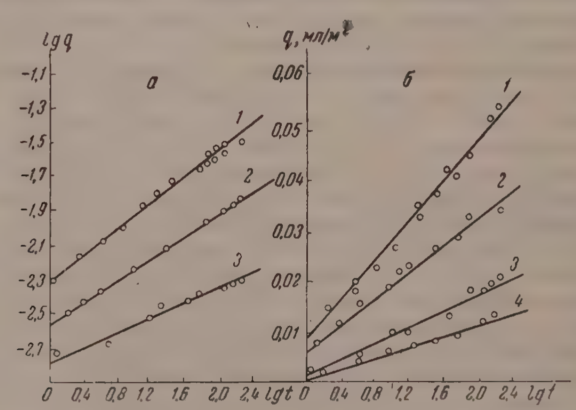
Энергии активации адсорбции кислорода, вычисленные по Аррениусу из соотношения скоростей адсорбции при одинаковых заполнениях, при растворении окисла лития снижаются; они мало увеличиваются на начальном участке изотермы с ростом содержания лития. Для двух крайних образцов NiO и NiO (8 ат. % Li) адсорбция кислорода исследовалась в интервале температур 200—360° при давлении кислорода 0,4 *мм*. На исходной закиси никеля кинетическая изотерма удовлетворяет зависимости

$$q = At^{1/n}, \tag{1}$$

причем $1/n$ — изменяется с температурой (фиг. 2, *а*). На твердых растворах закиси никеля с окислом лития кинетический закон адсорбции кислорода изменяется (фиг. 2, *б*) на уравнение:

$$q = A' \lg t. \tag{2}$$

Правило постоянства сдвига по координате $RT \lg t$ не выполняется. Энергии активации адсорбции кислорода, найденные из кинетических



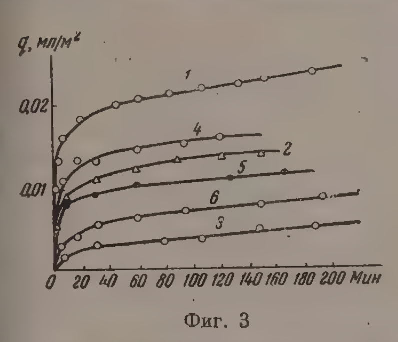
Фиг. 2. Адсорбция кислорода в координатах $\lg q$ — $\lg t$ на NiO (фиг. 2, *а*) и в координатах q — $\lg t$ на NiO (8 ат. % Li) (фиг. 2, *б*):

а — 1 — 360°; 2 — 310°; 3 — 210°; *б* — 1 — 360°; 2 — 310; 3 — 250°; 4 — 210°

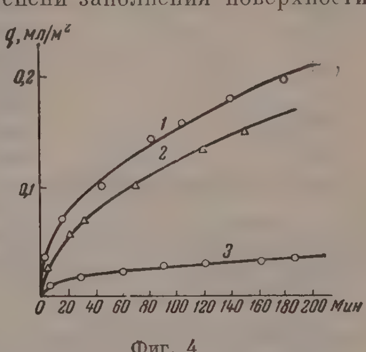
изотерм, ниже у образца с содержанием 8 ат. % Li. Необходимо отметить, что найденные энергии активации справедливы только для узкой области температур (300—360°). Для температур 200—300° при тех же заполнениях получаются другие, более высокие значения энергии активации.

Нами исследовался также твердый раствор NiO с Fe_2O_3, приготовленный из расчета содержания 1 ат. % железа. Скорость адсорбции в этом случае значительно ниже, чем на исходной NiO, и степень заполнения, достигаемая за одинаковое время, ниже на два порядка. Энергии активации адсорбции кислорода в этом случае резко растут с ростом степени заполнения поверхности.

Адсорбция окиси углерода. Адсорбция CO протекает с заметной скоростью уже при комнатной температуре; скорость ее быстро снижается по мере протекания, несмотря на невысокие степени заполнения поверхности;



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Кинетические изотермы активированной адсорбции окиси углерода:

1 — NiO (900°), 22°; 0,096 *мм*; *2* — NiO (0,1 ат.% Li) 22°; 0,094 *мм*; *3* — NiO (0,2 ат.% Li), 22°; 0,091 *мм*; *4* — NiO (500°), 22°; 0,090 *мм*; *5* — NiO (1,23 ат.% Fe), 22°; 0,090 *мм*; *6* — NiO (0,8 ат.% Li + 1,23 ат.% Fe), 22°; 0,09 *мм*

Фиг. 4. Кинетические изотермы активированной адсорбции ацетилена:

1 — NiO (900°), 20°; 0,44 *мм*; *2* — NiO (0,1 ат.% Li), 20°; 0,44 *мм*; *3* — NiO (0,20 ат. % Li), 125°; 0,44 *мм*

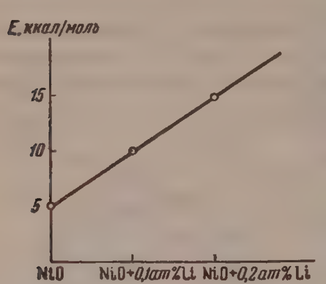
при комнатной температуре за 3 часа адсорбируется объем CO, составляющий 5% от заполнения поверхности, высчитанного в предположении, что один катион Ni^{2+} способен удерживать одну молекулу CO. До 10% от поглощенного CO окисляется до CO_2 за счет кислорода закиси никеля. При повышении температуры до 100° не наблюдается заметного увеличения скорости адсорбции, что связано с повышением скорости десорбции с ростом температуры. Суммарное количество поглощенного газа также изменяется мало. Кинетика адсорбции CO в билогарифмических координатах $\lg q_{CO}$ от $\lg t$ описывается прямой. Растворение Li_2O в закиси никеля снижает скорость адсорбции и степень заполнения поверхности. При растворении 0,4 ат. % Li ни адсорбции, ни окисления CO кислородом контакта практически не происходит вплоть до 280°.

При растворении наряду с окислом лития, окисла железа наблюдается частичное восстановление адсорбционной способности закиси никеля по отношению к окиси углерода. При растворении в NiO 0,8 ат. % лития и 1,2 ат. % железа [из $Fe(NO_3)_3$] адсорбция CO при комнатной температуре делается измеримой, но остается ниже, чем на чистой закиси никеля (фиг. 3, кривая *4*). При равном содержании лития и железа 0,8 ат. % адсорбция CO отсутствует.

Адсорбция ацетилена. Адсорбция ацетилена изучалась в области температур от 20 до 150°. В отличие от окиси углерода при адсорбции ацетилена за 3 часа достигаются высокие заполнения поверхности. При 20°—22%, при 79°—53% и при 116°—68%.

Несмотря на почти в 20 раз более высокие степени заполнения поверхности по сравнению с CO, на адсорбцию ацетилена оказывают тормозящее действие те же количества растворяемого окисла лития (фиг. 4). Растворение 0,4 ат. % лития полностью подавляет адсорбцию ацетилена, вплоть до 300°. Выше этой температуры измерения не имеют смысла, так как

наблюдаются побочные процессы. При введении 0,2 ат. % лития скорость адсорбции снижается настолько, что адсорбция при комнатной температуре практически отсутствует, при 125° она достигает только 13,5%, а при 150°—14,5%. Введение 0,1% Li слегка снижает скорость адсорбции при малых заполнениях. Величины заполнения при этом изменяются очень незначительно. Энергии активации адсорбции, вычисленные по Аррениусу для одинаковых степеней заполнения поверхности из температурной зависимости скорости адсорбции указывают на ее возрастание при растворении окиси лития (фиг. 5).



Фиг. 5. Изменение энергии активации адсорбции ацетилена при $\theta = 0,1$ от концентрации катиона Li^+ в NiO

Адсорбция CO_2. Адсорбция углекислого газа на закиси никеля мала; при 26° на NiO она составляет 2,4% от заполнения поверхности, а на твердом растворе NiO с окислом лития, содержащем 8 ат. % Li — 3,5%. Кинетическая изотерма адсорбции на исходной закиси никеля удовлетворяет уравнению (1). Температурную зависимость адсорбции CO_2 не удалось измерить, так как при повышении температуры становится заметной скорость десорбции, а при понижении ее ниже 0° — влияние физической адсорбции.

Измерение σ при хемосорбции газов. Измерение электропроводности σ проводилось на мостовой схеме с постоянным током. Исследованные образцы прессовались в таблетки при давлении 4000 *атм* и зажимались между двумя электродами в приборе для измерения σ. Прибор помещался в реактор, соединенный с вакуумной установкой, в котором таблетки обезгаживались при температуре 300°. При помощи молибденовых выводов прибор присоединялся к мостовой схеме.

Таблица 1

Электропроводность и температурная зависимость проводимости

Катализатор	σ при 20° в (ом·*см*)$^{-1}$	E_σ в *ккал/моль*
NiO (900°)	$4 \cdot 10^{-6}$	30
NiO (500°)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	15
NiO (0,82 ат.% Li)	$4 \cdot 10^{-4}$	17
NiO (8 ат.% Li)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	7
NiO (0,82 ат.% Li, 0,82 ат.% Fe)	$3 \cdot 10^{-6}$	31
NiO (0,82 ат.% Li, 1,23 ат.% Fe)	$4,5 \cdot 10^{-8}$	34

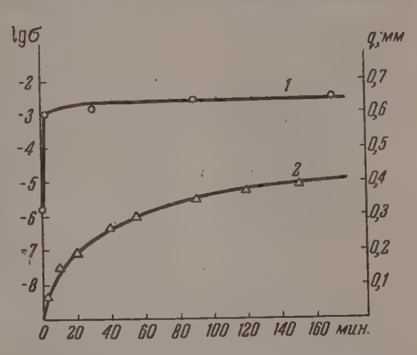
Как видно из табл. 1, исследованные образцы закиси никеля и ее твердых растворов с окислом лития и железа отличались величиной электропроводности при комнатной температуре, а также температурным коэффициентом электропроводности.

Растворение окисла лития повышает электропроводность NiO и снижает энергию активации этого процесса. Растворение, наряду с окислом лития, окисла железа в эквивалентных количествах снижает электропроводность до исходной, а при избыточном сверх Li_2O содержании окисла железа она ниже, чем на исходной NiO.

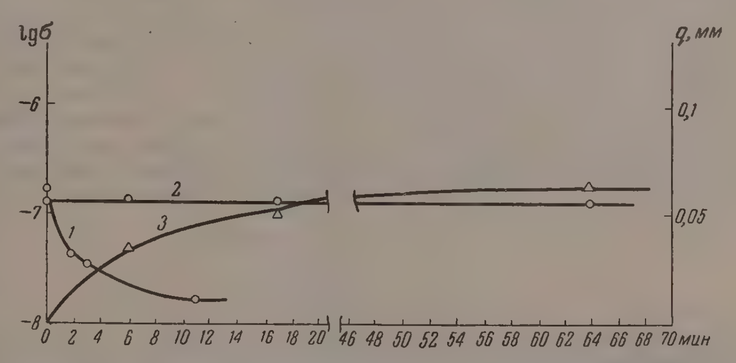
Впуская различные газы на оттренированную таблетку, можно было судить о ходе изменения сопротивления вследствие адсорбции O_2, CO, CO_2 и C_2H_2. Одновременно по падению давления, регистрируемому манометром Мак-Леода, производилось измерение адсорбции. Как видно из фиг. 6, 7, адсорбция газов сопровождалась изменением электропроводности. Адсорбция кислорода сильно увеличила электропроводность, а адсорбция CO_2 увеличила слабо; адсорбция CO и C_2H_2 снижала электропроводность.

Исследование неоднородности активной поверхности закиси никеля. Как было показано ранее, кинетика активированной адсорбции O_2, CO_2,

C_2H_2 и CO не подчиняется закономерностям, характерным для однородной поверхности. Известно, что аномалии в кинетических закономерностях могут вызываться как биографической неоднородностью активной поверхности, так и суммой эффектов, обусловленных процессами электронного обмена между адсорбентом и адсорбированными молекулами и взаимодействием между адсорбированными молекулами [3—7]. Биографическая неоднородность активной поверхности исследовалась по обмену адсорбированной на NiO, меченной радиоактивным углеродом, двуокиси углерода на двуокись углерода обычного изотопного состава из газовой фазы. Измерялись кинетические закономерности обмена при комнатной температуре. На однородной поверхности константа скорости обмена, вычисленная по уравнению первого порядка, должна оставаться постоянной, на неоднородной поверхности она снижается с глубиной обмена [8—10]. При такой постановке опытов влияние взаимодействия исключается, так как заполнение поверхности адсорбированным газом не изменяется. В табл. 2 представлены результаты опытов на NiO и ее твердом растворе с Li_2O, содержащем 8,0 ат. % Li. Можно видеть, что константа скорости k, вычисленная по уравнению 1 порядка, не остается постоянной, а падает в 1200 раз для NiO и 3000 раз для твердого раствора NiO с 8 ат. % Li. Кинетика обмена удовлетворяет билогарифмической и полулогарифмической зависимостям, характерным для широконеоднородных поверхностей.



Фиг. 6. Изменение электропроводности lgσ (*1*) во время адсорбции кислорода q (*2*)



Фиг. 7. Изменение электропроводности lgσ во время адсорбции окиси углерода (*1*) и углекислого газа (*2*) q; изменение адсорбции углекислого газа (*3*)

Изучение неоднородности активной поверхности по энергиям активации обмена меченого ацетилена на обычный ацетилен из объема над катализатором дает аналогичные результаты [10]. Исследование влияния взаимодействия на кинетику адсорбции ацетилена, проведенное одним из авторов [11], свидетельствует о слабом влиянии последнего. Проведенное исследование характера активной поверхности закиси никеля и ее твердого раствора с окислом лития позволяет отнести наблюдаемые на опыте кинетические закономерности адсорбции за счет их «биографической» неоднородности.

Таблица 2

Результаты опытов по обмену адсорбированного меченого CO_2 на обычный CO_2 из газовой фазы

Время обмена в часах	Объем обменявшегося CO_2 в *мл*	Скорость в *мл/час·м²*	Количество обменявшегося CO_2 в % от исходного	$\varkappa$
NiO (Li_2O) 0,083	0,06	0,241	40	0,144
0,583	0,0722	0,0124	48,1	0,00643
2,583	0,0790	0,00102	52,6	0,000483
20,583	0,0842	0,00136	56,1	0,000597
70,243	0,0865	0,0000399	57,6	0,000169
187,573	0,0905	0,000160	60,3	0,0000635
279,17	0,0912	0,000109	60,8	0,0000426
NiO 0,083	0,063	0,152	53,8	0,0717
1,243	0,0688	0,011	58,7	0,00454
4,243	0,0712	0,00336	60,9	0,00131
44,493	0,0741	0,000334	63,5	0,000121
92,493	0,07487	0,000162	63,9	0,0000584

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Исследование показало, что растворение окисла лития в закиси никеля оказывает сильное влияние на химическую адсорбцию различных газов. При этом адсорбция одной группы газов (кислород, CO_2) ускоряется, а другой группы (CO и ацетилен) замедляется. В первую группу попадают газы акцепторы электронов, которые, адсорбируясь, заряжаются отрицательно, во вторую — доноры электронов, заряжающиеся при адсорбции положительно. Такая группировка вытекает из изменения электропроводности σ под влиянием химической адсорбции этих газов. Адсорбция кислорода и CO_2, как было показано, сопровождается повышением электропроводности, адсорбция CO и ацетилена — ее снижением.

Закись никеля—«дырочный» полупроводник, носителями тока в котором являются катионы Ni^{3+} с повышенным положительным зарядом по сравнению с зарядом катионов Ni^{2+} решетки [1]. Прохождение тока в NiO осуществляется посредством обмена состояниями Ni^{3+}, Ni^{2+} между соседними катионами в узлах решетки; этот обмен под влиянием приложенного электрического поля приобретает ориентацию. Рост или снижение электропроводности, сопровождающие химическую адсорбцию, связаны с изменением концентрации носителей тока согласно уравнениям:

$$A_2 + Ni^{2+} \rightleftarrows (A_2)^-_{\text{адс}} + Ni^{3+} \quad (3)$$

$$D_2 + Ni^{3+} \rightleftarrows (D_2)^+_{\text{адс}} + Ni^{2+}, \quad (4)$$

где A_2 — газ акцептор электронов, а D_2 — газ донор электронов. Адсорбция газа акцептора электронов повышает концентрацию катионов Ni^{3+}, увеличивая электропроводность; адсорбция газа — донора электронов — снижает концентрацию катионов Ni^{3+}, снижая электропроводность. Сходное влияние адсорбции тех же газов на термоэлектродвижущую силу NiO было получено Парравано и Доменикали [12]. Согласно их данным, при адсорбции кислорода, CO_2 и закиси азота концентрация Ni^{3+} возрастает, а при адсорбции CO и водорода—снижается.

Из уравнения (4) следует, что чем выше концентрация катионов Ni^{3+} на поверхности, тем выше должна быть скорость адсорбции CO и ацетилена. Такое представление согласуется с электронной теорией химической адсорбции, развиваемой рядом авторов [13—15]. В качестве активных центров адсорбции они предполагают свободные электроны и дырки. Тепловой эффект адсорбции, согласно этой теории, должен быть связан

с положением уровня химического потенциала электронов. Чем ниже лежит этот уровень, тем выше теплота адсорбции газов доноров и ниже газов акцепторов электронов. Энергии активации адсорбции, согласно приближенному эмпирическому уравнению, изменяются антибатно с теплотой адсорбции, поэтому скорость адсорбции газа донора, при понижении уровня химического потенциала электронов, должна расти. При растворении окисла лития в NiO уровень химического потенциала электронов снижается, а концентрация свободных дырок растет. Это должно было вызвать рост скорости адсорбции CO и ацетилена вследствие снижения энергии активации адсорбции. На опыте имеет место противоположное действие растворения Li_2O на адсорбцию этих газов. Этот результат заставляет искать других путей для объяснения полученных данных. Снижение электропроводности NiO во время адсорбции CO и C_2H_2 свидетельствует о том, что активными центрами являются катионы Ni^{3+}, активность которых по какой-то причине снижается в присутствии высокой концентрации катионов Li. При растворении окисла лития в NiO образуются твердые растворы замещения, в которых часть катионных узлов, принадлежащих катионам Ni^{2+}, занята катионами лития с пониженным зарядом. Растворение окисла лития в NiO происходит с поглощением кислорода из окружающей среды. На каждые два внедренных катиона лития поглощается один атом кислорода, который переходит в двухзарядный анион с одновременным образованием двух катионов никеля Ni^{3+} с повышенным зарядом. На каждый катион лития в решетке NiO приходится катион Ni^{3+}. Это обеспечивает нейтральность решетки. Сочетание катиона лития с катионом Ni^{3+} в соседнем катионном узле (Li^+, Ni^{3+}) создает акцепторный локальный уровень. Когда в результате обмена между Ni^{2+} и Ni^{3+} электрон попадает на этот уровень, в валентной зоне создается дырка — свободный катион Ni^{3+}. Акцепторный уровень (Li^+, Ni^{2+}), занятый электроном, является образованием с избыточным электроном. В узле, в котором катион лития не имеет рядом катиона Ni^{3+}, заряд соседнего иона кислорода нескомпенсирован. Избыточный отрицательный заряд иона кислорода создает электростатическое поле, отталкивающее отрицательный заряд и притягивающее положительный. Мы предполагаем, что такие акцепторные уровни, занятые электронами, облегчают электронный переход, представленный уравнением (3), и поэтому окружающие катион лития катионы Ni^{2+} являются активными центрами адсорбции кислорода. Одновременно такие катионы лития притягивают и связывают катионы Ni^{3+}, когда они находятся в ближайших узлах. Для разрыва этой связи необходимо затратить энергию, равную энергии активации электропроводности. Катионы Ni^{3+} на соседних к катиону лития узлах находятся в зоне влияния его электростатического поля и поэтому менее реакционноспособны в отношении электронного перехода, связанного с реакцией (4).

Данные по адсорбционным закономерностям на твердых растворах с различным содержанием окисла лития показывают, что влияние катионов лития распространяется на расстояние в 2—3 катионных узла. При концентрации 0,4 ат. % Li между катионами лития на поверхности в среднем имеется шесть катионов никеля, все они не способны к адсорбции. При увеличении расстояния между катионами Li^+ до 10 катионов Ni^{2+} появляется адсорбция. Влияние катионов лития может быть экранировано растворением в NiO окисла железа. При растворении окисла железа катионы трехвалентного железа, по-видимому, располагаются поблизости от узлов, где находятся катионы лития, компенсируя избыточный заряд ионов кислорода, окружающих узел с катионом лития.

При растворении эквивалентных количеств окисла лития и окисла железа в NiO электропроводность и концентрация N^{3+} совпадают с электропроводностью NiO, не содержащей примесей, однако адсорбционная способность у этого образца отсутствует. Лишь при 30%-ном избытке катионов железа,

когда электропроводность на два порядка ниже по сравнению с исходной NiO, появляется адсорбционная способность. Эти данные свидетельствуют об отсутствии прямой связи между проводимостью и адсорбционной способностью. Кроме того, они показывают, что присутствие одного трехвалентного катиона Fe^{3+} поблизости от катиона лития не способно экранировать его влияние.

Изучение адсорбционных свойств закиси никеля и ее твердых растворов указывает, независимо от трактовки этого явления, что «биографическая» неоднородность может вызываться неравноценным положением катионов Ni^{2+} или Ni^{3+} в узлах решетки по отношению к примеси, обладающей аномальным электрическим зарядом. Изменение концентрации примеси при этом должно влиять на распределение адсорбционных мест по активности, что и наблюдалось нами на опыте. Образцы с равной электропроводностью, но отличающиеся химическим составом, могут обладать неодинаковыми адсорбционными свойствами. Это особенно ярко проявляется при исследовании «черной» закиси никеля, в которой высокая концентрация катионов Ni^{3+} создана за счет растворения избыточного сверхстехиометрического кислорода. По электропроводности этот образец соответствовал твердому раствору закиси никеля, содержащей 0,9 ат. % лития, на котором адсорбция CO и ацетилена отсутствует во всем исследованном диапазоне температур. Адсорбция как CO, так и ацетилена на «черной» закиси никеля при комнатной температуре протекает с высокой скоростью, лишь незначительно уступающей скорости на единице поверхности зеленой NiO (фиг. 3, кривая *5*). Причины, по которым влияние катионной вакансии, создающей в сочетании с двумя катионами Ni^{3+} акцепторный электронный уровень, отличается от влияния катиона лития, в настоящее время выясняются.

Исследование показало, что на закиси никеля и ее твердых растворах закономерности адсорбции более сложны, чем это вытекает из указанной электронной теории химической адсорбции [13—15].

Создание теории катализа невозможно без теории активной поверхности и химической адсорбции. Данное исследование является попыткой связать адсорбционные свойства с электронной структурой твердого тела. Гипотеза, выдвинутая для объяснения полученных опытных фактов, требует дальнейшей всесторонней проверки.

ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические зависимости адсорбции газов доноров (CO и C_2H_2) и газов акцепторов электронов (O_2 и CO_2) на NiO и ее твердых растворах с Li_2O и Fe_2O_3, а также на тройных твердых растворах (NiO, Li_2O, Fe_2O_3).

2. Растворение небольших количеств окислов металлов, изменяющих электропроводность закиси никеля, оказывает сильное действие на химическую адсорбцию. Адсорбция газов доноров и акцепторов электронов изменяется в противоположных направлениях. Растворение окисла лития повышает начальную энергию активации адсорбции первых и снижает ее у вторых. Растворение окисла железа вызывает обратное действие.

3. Растворение примеси изменяет вид кинетических зависимостей адсорбции.

4. Изменение энергий активации адсорбции газов доноров и акцепторов электронов не может быть объяснено изменением уровня химического потенциала.

5. Активные поверхности контактов NiO и ее твердых растворов с Li_2O по изотопным данным неоднородны.

6. Высказано предположение, что активные центры адсорбции газов акцепторов электронов (например кислорода) создаются электронами на акцепторных примесных центрах. Активными центрами адсорбции

газов доноров электронов (CO и ацетилена) являются катионы Ni^{3+}, не связанные с примесью.

7. Исследование адсорбционных свойств твердых растворов с известной структурой и электронными свойствами является перспективным методом, позволяющим более глубоко изучить закономерности химической адсорбции и их физическую и химическую природу.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn, G. W. Van Oosterhout, Philips, Res. Rept. 5, 173 (1950); Chem. Weekblad 44, 705 (1948); F. J. Morin, Phys. Rew. **93**, № 6; 1195, 1199 (1954).
2. Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1947**, 571.
3. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
4. Н. П. Кейер, Докл. АН СССР **22**, 1071 (1950).
5. Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, вып. VIII, стр. 224 (1955).
6. В. Л. Бонч-Бруевич и Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, вып. VIII, (1955), стр. 218.
7. M. Boudart, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1531 (1952); Industr. and Engng. Chem. **46**, 884 (1954).
8. R. P. Eishens, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 6167 (1952).
9. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956.
10. Н. П. Кейер. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по применению изотопов в катализе, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 61.
11. Н. П. Кейер, Докл. АН СССР **3**, № 6, 1274 (1956).
12. G. Parravano, C. A. Domenicali, J. Chem. Phys. **26**, 359 (1957).
13. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии **26**, 1462 (1952); **27**, 159, 167 (1953); **24**, 1068 (1950); **26**, 422 (1954).
14. K. Hauffe, Angew. Chemie **67**, № 7, 189 (1955).
15. P. B. Weysz, J. Chem. Phys. **20**, 1531 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

П. П. ПУГАЧЕВИЧ и В. И. ЯШКИЧЕВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕДИ

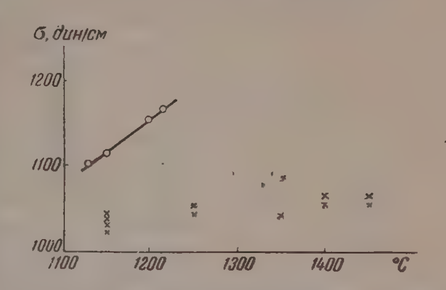
Научный подход к созданию жаропрочных сплавов с заданными свойствами предполагает наличие хотя бы качественной теории металлов и сплавов. Всесторонние исследования различных свойств металлов и, в частности, изучение поверхностного натяжения (σ) металлов и сплавов при высоких температурах имеют важное значение для разработки такой теории. Однако до сих пор опубликовано лишь $\sim$40 работ, в которых поверхностное натяжение металлов и сплавов исследовалось при температурах, превышающих 1000°. Из них 11 исследований [1—11] были посвящены изучению поверхностного натяжения меди и ее сплавов.

Впервые поверхностное натяжение меди было измерено Квинке [1] в 1869 г. по форме затвердевшей капли. Позже этот же метод был применен к меди Герцфельдом [2] и Хольманом [9]. Однако опыт показывает, что форма жидкой капли сильно отличается от формы твердой капли, а по данным Попеля, Есина и Гельда [12] поверхностное натяжение металла, рассчитанное по форме жидкой капли, может отличаться от поверхностного натяжения, рассчитанного по форме твердой капли на 20—25%. Беккер, Хардерс и Корнфельд [8], а затем Боэс и Келлог [10] определяли поверхностное натяжение меди по форме жидкой капли: Смис [3] и Либман [4] изучали поверхностное натяжение меди при помощи метода капиллярного поднятия или депрессии; Клячко [5] применял для этого метод отрыва пластинки, а Зауэрвальд, Драт, Краузе и Михальке [6, 7], так же как и Кунин [11], в своих работах употребляли метод максимального давления в газовых пузырьках.

Среди указанных работ в шести исследованиях [4—8, 11] изучалась температурная зависимость поверхностного натяжения меди, но полученные результаты оказались весьма противоречивыми. Либман [4] и Кунин [11] нашли, что медь, как и подавляющее большинство других металлов, имеет отрицательный температурный коэффициент поверхностного натяжения, тогда как Зауэрвальд и его сотрудники [6, 7] установили, что с повышением температуры поверхностное натяжение меди сильно возрастает. Клячко [5] также нашел, что для меди $\partial\sigma/\partial T > 0$. Беккер, Хардерс и Корнфельд [8] исследовали поверхностное натяжение меди методом формы лежащей капли в интервале от 1150 до 1450°, но разброс экспериментальных точек при этом оказался настолько значительным (фиг. 1), что на основании их работы не представляется возможным, как нам кажется, сделать какие-либо выводы о температурной зависимости поверхностного натяжения меди. Таким образом, вопрос этот до последнего времени оставался открытым.

Причину таких разительных расхождений при определении $\partial\sigma/\partial T$ меди надо видеть не только в экспериментальных трудностях исследования металлов при высоких температурах, связанных прежде всего с выбором материала для аппаратуры, но и в том, что такие, например, методы, как метод капиллярной депрессии [3, 4] и отрыва пластинки [5], следует считать мало пригодными для этих целей.

По-видимому, при помощи метода максимального давления в газовых пузырьках [13] можно получить наиболее надежные данные для поверхностного натяжения металлов и сплавов при высоких температурах и особенно в том случае, если для исследований поверхностного натяжения пользоваться одновременно двумя капиллярами различных радиусов, как предложил Сегден [14]. Это исключает, как известно, необходимость принимать в расчет гидростатическое давление при погружении капилляров в исследуемый расплав, и для вычисления поверхностного натяжения не требуется знания плотности расплава с высокой степенью точности. Например в том случае, когда ошибка в определении плотности достигает 1 %, погрешность в определении поверхностного натяжения, как указывает Адам [15], не превышает 0,1%. Несмотря на это, метод Сегдена, насколько нам известно, не применялся до сих пор для исследования поверхностного натяжения металлов и сплавов, температура плавления которых была бы выше 1000°.



Фиг. 1. Поверхностное натяжение меди по данным:
о—Зауэрвальда и его сотрудников [7]; × — Беккера, Хардерса и Корнфельда [8]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая важные преимущества метода Сегдена, мы построили для исследования температурной зависимости поверхностного натяжения меди прибор (фиг. 2) с двумя капиллярами различных радиусов. Прибор состоял из кварцевого кожуха *1*, который при помощи резиновых прокладок *2* и металлического кольца *3* болтами *4* крепился к основанию *5*, жестко связанному с подставкой *6*. Подъемный столик *7* латунным сильфоном *8* соединен с основанием *5*, а трубками *9*, которые одновременно служили для охлаждения столика водой — с трехгранной призмой *10* подставки *6*. Ручкою *11* производили вертикальное пере-

Таблица

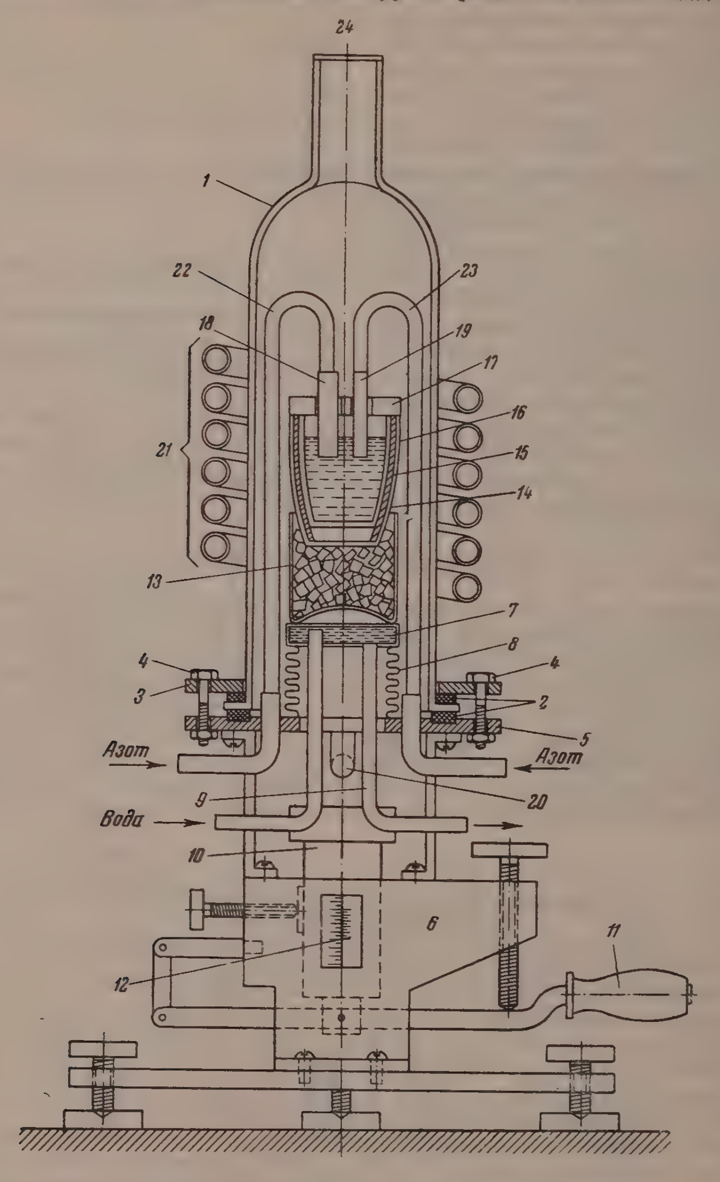
Поверхностное натяжение электролитической меди при различных температурах

Температура в°C	Число наблюдений	σ в *дин/см²*	Температура в°C	Число наблюдений	σ в *дин/см²*
1100	7	1030	1400	7	1127
1150	11	1060	1450	4	1134
1200	7	1108	1500	5	1089
1250	5	1132	1550	6	1060
1300	4	1150	1600	6	976
1350	5	1157			

мещение столика *7*, отсчитывая величину перемещения при помощи делений, нанесенных на призму *10*, и нониуса *12*, прикрепленного к подставке.

В кварцевый стакан *13*, заполненный корундизовой крупкой, устанавливался корундизовый тигель *14*, в котором помещался экран *15* из молибденовой жести и второй корундизовый тигель *16* с 10—12 *см³* меди, и все это сверху закрывалось графитовой пластинкой *17*, имеющей вырезы для корундизовых капилляров *18* и *19*, а также для на-

блюдения поверхности металла и измерения его температуры оптическим пирометром. Перед началом плавки через трубку *20* происходила откачка, и в приборе создавался вакуум порядка $10^{-3}-10^{-4}$ *мм* рт. ст.



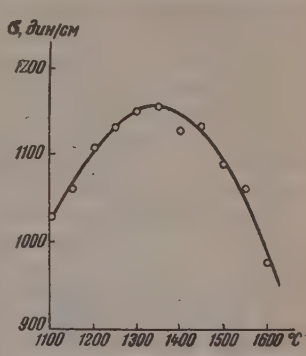
Фиг. 2. Прибор для измерения поверхностного натяжения

Затем при помощи высокочастотной индукционной печи (на фиг. 2 представлена лишь ее рабочая спираль *21*) медь в тигле *16* плавилась. Спустя некоторое время подъемный столик *7* перемещался вверх, корундизовые капилляры *18* и *19*, прикрепленные к изогнутым фарфоровым трубкам *22*, *23* высокотемпературной замазкой, погружались в расплавленную медь, и через эти капилляры начинали попеременно продавливаться пузырьки очищенного сухого азота.

Давление в газовых пузырьках измерялось в наших опытах сильфонным манометром конструкции В. А. Соколова, температура расплавленной меди определялась оптическим пирометром через плоскопараллельную кварцевую пластинку *24*. Расчет поверхностного натяжения производился по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{2}\frac{p_1 - p_2}{\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}},$$

где p_1 и p_2 — максимальные давления в газовых пузырьках, формирующихся соответственно на срезах капилляров *18* и *19*; x_1 и x_2 — эффективные радиусы капилляров, рассчитываемые методом последовательных приближений с помощью таблицы Сегдена [14]. Точность определения поверхностного натяжения в наших опытах в наименее благоприятных случаях, но для одних и тех же капилляров, следует считать равной 2—3%.



Фиг. 3. Поверхностное натяжение электролитической меди

При помощи прибора, схематически представленного на фиг. 2, мы исследовали поверхностное натяжение электролитической меди в интервале от 1100 до 1600° и нашли, что при 1350° оно проходит через максимальное значение (таблица и фиг. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Медь не является единственным металлом, политерма поверхностного натяжения которого проходит через максимум. Хогнесс [16], Биркумшоу [17] и Пугачевич наблюдали подобное же явление при исследовании поверхностного натяжения кадмия; Биркумшоу [18] обнаружил, что вблизи температуры затвердевания ртути ее поверхностное натяжение также проходит через максимум. Наконец, совсем недавно аналогичное явление было подмечено Тейлором [19] при исследовании температурной зависимости поверхностного натяжения металлического натрия.

До сих пор еще не дано объяснения этому явлению, и во многих случаях наблюдавшие его считают подобный ход политермы аномальным. Можно было бы думать, что наличие максимумов на политермах поверхностного натяжения металлов связано с применением газов для исследования поверхностного натяжения, в результате чего, при сравнительно низких температурах, поверхность жидкого металла загрязняется поверхностно-активными примесями, находящимися в газе и понижающими поверхностное натяжение. По мере увеличения температуры адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности металла уменьшается, а поверхностное натяжение благодаря этому — возрастает. При некоторой температуре, соответствующей максимальному значению поверхностного натяжения, адсорбция поверхностно-активных загрязнений практически становилась равной нулю, и, начиная с этого момента, дальнейшее повышение температуры сопровождается уменьшением поверхностного натяжения [20].

Однако в работах Хогнесса [16] и Пугачевича, исследовавших поверхностное натяжение кадмия методом максимального давления в капле, формирование капель происходило в высоком вакууме, в условиях, исключающих загрязнение поверхности капли кадмия поверхностно-активными веществами, и тем не менее в этих работах наблюдались, как мы указывали выше, максимумы на политермах поверхностного натяжения. Возможно, что это явление связано с образованием в поверхностном слое окислов металлов, поскольку всегда можно предполагать наличие следов кислорода даже в хорошо эвакуированных приборах и, тем более, в газах, хотя

и подвергавшихся тщательной очистке и высушиванию. В этом случае парциальное давление кислорода в газовом пузырьке или над поверхностью капли может превышать упругость паров окислов при данной температуре и способствовать образованию в поверхностном слое устойчивых окислов которые будут снижать поверхностное натяжение данного металла. Однако с повышением температуры упругость паров окислов будет резко возрастать, условия равновесия — нарушаться, и количество окислов в поверхностном слое — уменьшаться. Это приведет вначале к увеличению поверхностного натяжения металла до некоторой предельной величины, после которой повышение температуры будет вызывать уменьшение поверхностного натяжения.

Второе объяснение наличия максимумов на политермах поверхностного натяжения можно видеть в особенностях строения жидких металлов. К настоящему времени известно, что многие металлы сохраняют сходство атомных упаковок в твердом и жидком состоянии [21, 22], т. е. оказывается что в некотором температурном интервале после плавления жидкие металлы обладают псевдокристаллической структурой. По мере дальнейшего увеличения температуры координационные числа таких металлов изменяются и структура жидкости приближается к плотнейшей упаковке. Мы предполагаем, что этому явлению вначале соответствует «аномальный» ход политермы поверхностного натяжения расплава, т. е. поверхностное натяжение расплава в данной области температур повышается. Как только структура жидкости станет однородной, дальнейшее повышение температуры будет сопровождаться «нормальным» изменением поверхностного натяжения жидкости, т. е. оно будет уменьшаться.

ВЫВОДЫ

1. Измерено поверхностное натяжение электролитической меди в интервале от 1100 до 1600° по методу Сегдена.

2. При 1350° поверхностное натяжение меди имеет максимальное значение.

3. Высказаны предположения о причинах возникновения максимумов на политермах поверхностного натяжения некоторых металлов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Quincke, Ann. Phys. **138**, 141 (1869).
2. R. Herzfeld, Ann. phys. **62**, 450 (1897).
3. S. W. Schmith, J. Pnst. Metals **12**, 168 (1914).
4. E. E. Libman, Phys. Rev. **29** (2), 911 (1927).
5. Ю. А. Клячко, Заводск. лаборатория **6**, 1376 (1937).
6. G. Drath, F. Sauerwald, Z. anorgan. und allgem. Chem. **162**, 301 (1927).
7. W. Krause, F. Sauerwald, M. Michalke, Z. anorgan. und allgem. Chem. **181**, 353 (1929).
8. G. Becker, F. Harders, H. Kornfeld, Arch. Eisenhüttenwesen № 11/12, 363 (1949).
9. E. Y. L. Holman, J. Iron and Steel Inst. **107**, 517 (1923).
10. C. F. Baes, H. H. Kellogg, J. Metals **5**, 643 (1953).
11. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, М., 1955.
12. С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, Докл. АН СССР **74**, 1097 (1950).
13. M. Cantor, Ann. phys. **47**, 399 (1892).
14. S. Sugden, J. Chem. Soc. **121**, 858 (1922).
15. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ГТТИ, Л., 1947 г.
16. Th. Hogness, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1621 (1921).
17. L. L. Bircumshaw, Philos. Mag. **3**, 1286 (1927).
18. L. L. Bircumshaw, Philos. Mag. **12**, 596 (1931).
19. J. W. Taylor, Philos. Mag. **46**, 867 (1955).
20. А. М. Диценко и Н. Л. Покровский, Докл. АН СССР **31**, 233 (1941).
21. А. И. Данилова, В. И. Данилов и Е. З. Спектор, Докл. АН СССР **82**, 561 (1952).
22. И. В. Радченко, Успехи физ. наук **61**, 249 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

С. П. ЖДАНОВ и Е. В. КОРОМАЛЬДИ

О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ИХ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

СООБЩЕНИЕ 2. О ПРИЧИНАХ РЕЗКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА И ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ

В предыдущем сообщении были приведены результаты исследования химической устойчивости малощелочных натриево-боросиликатных стекол и структуры пористых продуктов, получающихся при их обработке соляной кислотой. Эти результаты были обсуждены лишь в общем виде и не было сделано их сопоставления. Такое сопоставление производится в настоящем сообщении вместе с рассмотрением дополнительных экспериментальных данных, относящихся к стеклам с бóльшим содержанием окиси натрия. В результате сопоставления данных по химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол и структуре пористых продуктов их выщелачивания удалось подметить существование связи между этими свойствами и высказаться по вопросу о причинах резких изменений химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол в зависимости от состава и условий термической обработки.

Как упоминалось в предыдущем сообщении [1], по представлениям Молчановой и ее сотрудников [2—5], причины этих изменений связываются с химическими превращениями, протекающими в натриево-боросиликатных стеклах в области температур отжига и размягчения. Сущность химических превращений в стеклах заключается, по этим представлениям, в изменении связей щелочного окисла с кислотными, изменении равновесия между боратами и силикатами в стекле, диссоциации боросиликатов и т. д. Следовательно, изменения химической устойчивости стекла, с этой точки зрения, обусловлены образованием одних и распадом других различных по растворимости химических соединений. Из работ [2—5] остается неясным, какие же различные по растворимости щелочные бораты или силикаты или, наконец, боросиликаты образуются в этих стеклах при столь малых изменениях их состава, например в случае малощелочных стекол. Известно, что все бораты натрия хорошо растворяются как в воде, так и особенно в кислотах; силикаты натрия также легко выщелачиваются, а щелочные боросиликаты вообще не известны*.

Нельзя не обратить внимания на то обстоятельство, что положение линий максимумов и минимума химической устойчивости на диаграмме составов никак не увязывается с диаграммой состояния системы Na_2O—B_2O_3—SiO_2, что справедливо было отмечено в работе [5]. Не наблюдается сколько-нибудь определенной зависимости и между изменениями химической устойчивости этих стекол и каких-либо других их свойств, например плотности, показателя преломления, коэффициента расширения, если следить за их изменениями в зависимости от состава стекла [5].

* В работе [6] описано соединение $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$, но оно было получено только в гидротермальных условиях, далеких от условий стекловарения.

В работе [2] было показано, что на кривых изменения плотност натриево-боросиликатных стекол некоторых составов, в зависимости о температуры закалки, обнаруживается минимум при температурах 500-550° и что их химическая устойчивость при этом изменяется симбатно Однако и в этом случае изменения химической устойчивости и плотност не могут быть непосредственно связаны, так как при дополнительно выдерживании стекла при 460° химическая устойчивость остается неиз менной, тогда как плотность значительно возрастает [2]. Химическа устойчивость никак не связана также и со степенью опалесценции стекла что было показано в работе [3].

Если связывать наблюдающиеся у натриево-боросиликатных стеко изменения химической устойчивости с химическими превращениям в стекле, то отсутствие какой-либо зависимости между химической устой чивостью и другими структурно-чувствительными свойствами стекл становится трудно объяснимым. Наконец сама возможность химически превращений в этих стеклах никак не вытекает из данных, приведенны в работах [2—5]. Наоборот, подсчеты удельных рефракций различных сте кол, выполненные в работе [2], свидетельствуют против протекания таки превращений, так как величина рефракции остается постоянной у стекол закаленных от разных температур. Авторы работы [2], тем не менее, и этих данных делают заключение, что в этих случаях «молекулярный состав может измениться в пределах, вполне достаточных для изменения ско рости взаимодействия стекла с разрушающими агентами, в то время как н величине рефракции это почти не отразится».

Нам представляется, что, в частности, для объяснения сложной зави симости химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол о состава и условий термической обработки нет необходимости делать какие либо допущения о химических превращениях в этих стеклах. Гребенщико в своих работах по химической устойчивости подчеркивал, что причин различной устойчивости силикатных стекол к кислотам следует искать н в большей или меньшей растворимости различных существующих в стекл соединений, а в различии свойств пористых пленок, образующихся пр выщелачивании на поверхности разных стекол [7, 8]. Резкое изменени химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол с изменение их состава и условий обработки оказалось возможным объяснить влияние пористости выщелаченного слоя на скорость перехода в раствор компо нентов стекла.

К сожалению, опубликованных данных по химической устойчивост натриево-боросиликатных стекол [2—5], которые можно было бы исполь зовать для иллюстрации зависимости между химической устойчивостью и структурой пористых продуктов выщелачивания, оказалось недостаточно, и нам пришлось помимо исследований, выполненных на малощелочных стек лах [1], провести исследования химической устойчивости также и на неко торых других стеклах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зависимость скорости избирательной растворимости натриевоборо-силикатных стекол от пористости выщелоченного слоя. В результате взаимодействия стекла с кислотой и селективной растворимостью его компонентов уже в самом начале процесса на поверхности стекла обра-зуется пористая пленка с отчетливо видимой границей, разделяющей ее от невыщелоченного стекла. Скорость роста пленки может быть мерой химической устойчивости стекла. Наблюдение за ростом толщины плен-ки легко осуществляется при помощи отсчетного микроскопа или биноку-лярной лупы [2]. Этот метод определения химической устойчивости в некото-рых случаях весьма удобен, так как он не связан с производством очень трудоемких химических анализов. Однако в случае малощелочных стекол

Таблица 1

Зависимость количества B_2O_3 и Na_2O, переходящего из стекла в раствор в начальный период взаимодействия с HCl, от радиусов пор выщелоченного слоя [1]

	Составы стекол (мол. % SiO_2 и B_2O_3											
	60—39	60—38	60—37	60—36	65—34	65—33	65—32	65—31	70—29 *	70—28 *	70—27 *	70—26 *
	Закаленные стекла											
Перешло из стекла в раствор в % от содержания B_2O_3	94	43	79	100	43	26	65	67	6,5	1,6	33	59
Na_2O	71	42	84	83	—	—	94	89	47	7,0	—	85
Преобладающие радиусы пор в Å	10—15	10—15 УП **	<10; 50	50	<10	УП	40	60	<10 УП	<10 УП	<10 30	55
	Отожженные стекла											
Перешло из стекла в раствор в % от содержания B_2O_3	75	29	10	100	25	16	3,5	47	6,2	1,2	1,3	64
Na_2O	93	34	7,7	98	—	—	5,0	77	18	14	9	53
Преобладающие радиусы пор в Å	12—15	10—13	УП	<10 >350	10	УП	УП	<10 ≃350	УП	***	***	135

* Для всех стекол, кроме обозначенных звездочкой, данные по растворимости относятся к первым 15 мин. от начала взаимодействия, для обозначенных звездочкой — к 30 мин.

** Буквами УП обозначено присутствие ультрапор — весьма тонких пор, не полностью доступных даже для молекул C_2H_5OH.

*** Стекла этих составов в отожженном состоянии вообще не дают пористого стекла, а выщелачиваются лишь на небольшую глубину.

Таблица 2

Изменение радиусов преобладающих пор пористых стекол (в Å) в зависимости от содержания Na_2O в исходном стекле

Содержание SiO_2 в мол.%	Содержание Na_2O в стекле в мол.%										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	10	14
60	10	10—15	УП	10	50	40	—	—	—	12	8*
70	10	УП	**	**	50	—	48	30	12	—	—

* По данным работы [12].

** Эти стекла в отожженном состоянии не дают пористого стекла при их обработке.

он не применим ввиду того, что на этих стеклах граница между выщело-ченным пористым слоем и стеклом не всегда хорошо различима под мик-роскопом. В силу этих обстоятельств химическая устойчивость малощелоч-ных стекол и стекол с большим содержанием Na_2O исследовалась различ-ными методами, и целесообразно при выявлении зависимости скорости избирательной растворимости от структуры выщелоченного слоя отдельно рассмотреть результаты, полученные на этих стеклах.

а) Малощелочные стекла. Если сопоставить наблюдаю-щиеся изменения химической устойчивости малощелочных натриево боросиликатных стекол, исследованных в предыдущей работе [1], с изме-нением размеров пор продуктов выщелачивания, то нельзя не заметить, что скорость перехода B_2O_3 и Na_2O из стекла в раствор находится в несомнен-ной связи с пористостью выщелоченного слоя (табл. 1).

Наиболее химически устойчивыми оказываются те стекла, на поверхно-сти которых образуется при обработке кислотой пористый слой, обладаю-щий наиболее тонкими порами; наоборот, стекла, дающие крупнопористые продукты выщелачивания, являются наименее устойчивыми. При этом скорость перехода B_2O_3 и Na_2O из стекла в раствор особенно значительно падает, когда в выщелоченном слое образуются поры молекулярных раз-меров, что проявляется в эффекте ультрапористости, обнаруживаемом уже при адсорбции этилового спирта.

Анализируя данные табл. 1, следует учитывать, что величины радиусов пор, представляют собой некоторые эффективные значения радиусов пре-обладающих пор, получающиеся по положению максимума кривых рас-пределения. В этих величинах, естественно, никак не учитывается доля участия других пор в формировании пористой структуры. Следует также принимать во внимание, что размеры тонких пор, для которых в табл. стоит число <10 Å, оценены весьма приближенно по причинам, отме-ченным в предыдущем сообщении [1]. И в этих случаях возможны ко-лебания как в сторону бо́льших, так и, особенно, в сторону меньших значений, но несмотря на эти обстоятельства, зависимость скорости перехода из стекла в раствор B_2O_3 и Na_2O от размеров пор отчетливо выявляется из данных табл. 1 и имеет скорее полуколичественный, чем качественный характер.

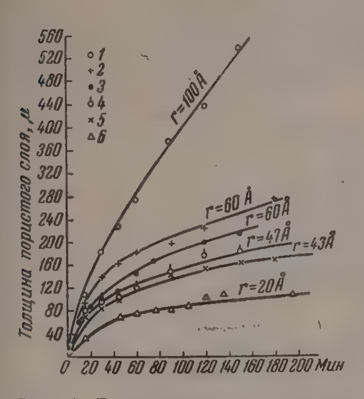
б) Стекла с содержанием Na_2O более 4%. В ране опубликованной работе одного из авторов [9] показано, что измене-ния химической устойчивости стекла 70—23 в зависимости от услови его термической обработки, наблюдавшиеся в работе [2], могут быть объ-яснены в связи с изменением пористости выщелоченного слоя. Как оказалось, наименьшей химической устойчивостью обладали те образцы стекла, кото-рые давали наиболее крупнопористые продукты выщелачивания и наобо-рот. Для того чтобы выяснить, существует ли такая же зависимость хими-ческой устойчивости от пористости выщелоченного слоя у стекол други составов и при других условиях термообработки, была исследована на раз-ных стеклах скорость роста пористого слоя при обработке их HCl, а зате адсорбционным методом исследовалась структура этого пористого слоя

Кривые фиг. 1 иллюстрируют рост толщины пористого слоя, образую-щегося на поверхности пластинок стекла различного состава при обработк их 3 N HCl при 50°*. Представление о пористой структуре выщелочен-ного слоя дают кривые распределения объемов пор по их эффективным ра-диусам, рассчитанные из изотерм десорбции воды. Эти кривые приведен на фиг. 2**. Соответствующие величины преобладающих радиусов по выписаны у каждой кривой фиг. 1. Как видно из фиг. 1, скорость рост выщелоченного пористого слоя закономерно уменьшается с уменьшение

* Стекло 60—30 обрабатывалось 0,1 N HCl.

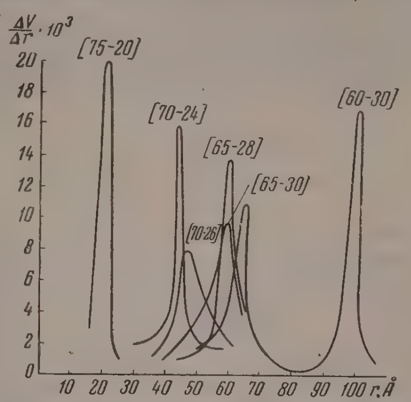
** Кривые распределения для стекла 60—30 получены по изотермам десорбци этилового спирта.

размеров пор. Бо́льшая скорость роста, наблюдающаяся у стекла 65—30 по сравнению со стеклом 65—28 при одинаковых величинах преобладающих радиусов пор, находится, по-видимому, в связи с бо́льшим (на 20%)



Фиг. 1. Рост толщины пористого слоя во времени на стеклах разного состава при обработке HCl:

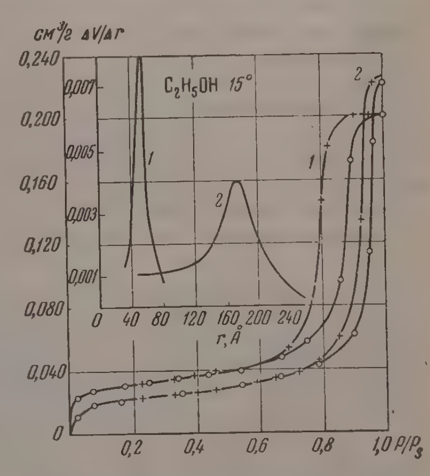
1 — (60 — 30); 2 — (65—30); 3 — (65—28); 4 — (70 — 26); 5 — (70—24); 6 — (75—20)



Фиг. 2. Кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для различных пористых стекол

объемом пор у стекла 65—30, что следует из величины предельной адсорбции при $p/p_s = 1{,}0$.

В тех случаях, когда химическая устойчивость стекла в результате особых условий термообработки оставалась неизменной, близкими оказывались и радиусы пор пористых продуктов выщелачивания. Так, например, из данных, приведенных в работе [2], следует, что выдерживание при 460° стекол, ранее находившихся при более высоких температурах и закаленных от этих температур, не приводит к изменению их химической устойчивости, хотя плотность стекла после такой дополнительной термообработки существенно возрастает. Выполненные нами определения адсорбционным методом радиусов пор пористых стекол, получающихся из закаленного от 650°, а также из прошедшего дополнительную обработку при 460° стекла 70—23, показали, что величины радиусов в обоих случаях оказались одинаковыми (15 Å)*.

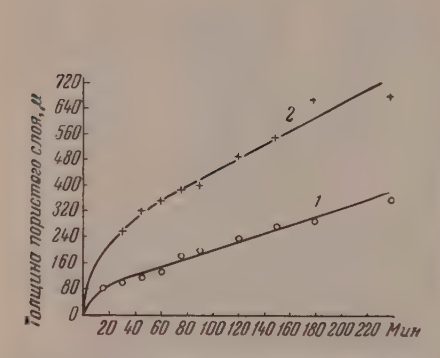


Фиг. 3. Изотермы адсорбции этанола на пористых стеклах, полученных из прозрачного (1) и опалесцирующего (2) исходного стекла (слева— кривые распределения объема пор по радиусам)

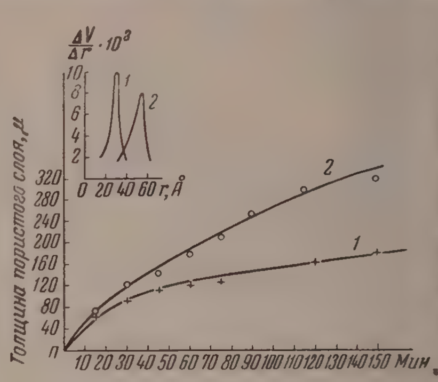
По данным Молчановой и Пафомовой [3], различное по продолжительности выдерживание стекла при какой-либо температуре, лежащей в зоне опалесценции, приводит к различной степени опалесценции стекла, но не оказывает влияния на его химическую устойчивость. Исследования пористых стекол, полученных из стекол, выдержанных при одной и той же тем-

* Изотермы и кривые распределения в данной работе не приводятся.

пературе и имеющих разную степень опалесценции, показали, что в этих условиях радиусы пор продукта выщелачивания также остаются неизменными. В тех случаях, когда размеры пор пористых стекол, получающихся из исходного стекла одного и того же состава, обладающего разной степенью опалесценции, различны, то различной оказывается также и скорость выщелачивания. Так, например, в результате выдерживания при 530° прозрачного и опалесцирующего стекла 70—23 из него в первом



Фиг. 4. Рост толщины пористого слоя при обработке HCl прозрачного (*1*) и опалесцирующего (*2*) стекла одного и того же состава (более крупнопористый слой получается на опалесцирующем стекле)



Фиг. 5. Сравнение скорости роста пористого слоя на опалесцирующем (*1*) и неопалесцирующем (*2*) стекле при обработке HCl (более крупнопористый слой получается на неопалесцирующем стекле)

случае, при обработке 3 *N* HCl, получается пористое стекло с преобладающими радиусами пор 55 Å (изотерма и кривая распределения *1*, фиг. 3), а во втором случае 160 Å (изотерма и кривая распределения *2*, фиг. 3). Соответственно и скорость роста пористого слоя на опалесцирующем стекле оказывается большей, чем на прозрачном (фиг. 4). Можно привести и другой пример, когда опалесцирующее стекло дает меньшую скорость роста пористого слоя, чем прозрачное, но в этом случае из прозрачного стекла получается пористое стекло с бо́льшими размерами пор (фиг. 5).

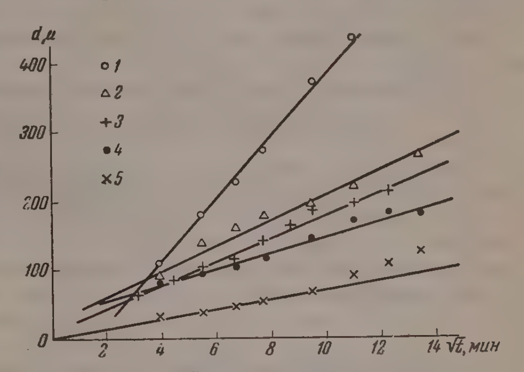
Можно показать, что положение линии минимума химической устойчивости на диаграмме составов, которая, по данным Молчановой [5], проходит в области стекол, содержащих 4—8% Na_2O, также обязано образованию наиболее крупнопористых продуктов выщелачивания у этих стекол. Как это видно из данных табл. 2, при большем содержании Na_2O, соответствующем второму максимуму устойчивости (10—14%), продукты выщелачивания снова становятся более тонкопористыми, а наиболее крупнопористые продукты получаются из стекол, содержащих 4—6% Na_2O.

В табл. 2 приводятся как данные, полученные в настоящей работе, так и результаты ранее выполненных исследований [10—12]. Верхняя строчка (60% SiO_2) относится к закаленным, нижняя — к отожженным стеклам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Приведенные материалы, как нам кажется, достаточно убедительно показывают, что причины резких изменений химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол, наблюдающиеся при изменении их состава и условий термической обработки, следует искать прежде всего в изменениях структуры пористых продуктов, получающихся при их обработке кислотами. Как видно из приведенных данных, скорость избирательной растворимости этих стекол определяется в первую очередь разме-

рами пор выщелоченного слоя, радиусами тех каналов, по которым происходит диффузия продуктов реакции из толщи стекла в раствор. Ограничивающее влияние диффузионных процессов на скорость избирательной растворимости должно начаться сразу же после образования тончайшей пористой пленки на поверхности стекла и усиливаться по мере роста ее толщины. Поэтому можно ожидать, что рост толщины пористого слоя на поверхности стекла при его обработке растворами кислот должен подчиняться закономерностям диффузионной кинетики. Соответствующая обработка полученных данных подтверждает это.



Фиг. 6. Кривые фиг. 1, представленные в координатах d, $\sqrt{t}$:

1 — (60—30), 2 — (65—30); 3 — (65 — 28), 4 — (70—26), 5 — (75—20)

Известно, что скорость химических реакций, сопровождающихся образованием на поверхности твердой фазы продукта реакции в виде достаточно тонкопористых пленок, определяется скоростью диффузии через пленку. В этом случае рост толщины пористого слоя изменяется по параболическому, логарифмическому или более сложному закону в зависимости от того, происходят или не происходят изменения в структуре пористого слоя в процессе его роста. В последнем случае зависимость толщины (d) пористого слоя от времени описывается соотношением $d = K\sqrt{t} + K_1$, где K и K_1—константы [13]. Если представить кривые фиг. 1 в координатах d, $\sqrt{t}$, то экспериментальные точки достаточно удовлетворительно дают прямые (фиг. 6). То обстоятельство, что эти прямые не во всех случаях начинаются в начале координат, находится, по-видимому, в связи с существованием на поверхности стекла пористой пленки некоторой толщины еще до начала опыта. Из фиг. 6 видно, что наклон прямых различен для стекол разных составов и что он зависит от радиусов пор выщелоченного слоя. Наиболее тонкопористые продукты выщелачивания дают наименьшие значения константы K. В эту константу входит в качестве одного из множителей коэффициент диффузии ионов сквозь пористый слой [14].

При диффузионном характере процесса избирательной растворимости скорость его должна зависеть не только от размеров пор, но при одинаковых размерах — от числа пор, приходящихся на единицу поверхности или от объема пор. Такая зависимость действительно наблюдается на примере стекол 65—30 и 65—28 (фиг. 1). Зависимость скорости выщелачивания от пористости выщелоченного слоя, по-видимому, является общим свойством силикатных стекол, дающих пористую пленку при обработке их поверхности кислотами. Гребенщиков [7] уже в одной из ранних работ, посвященных химической устойчивости силикатных стекол, обратил внимание на то, что скорость роста пористой пленки подчиняется диффузионным зависимостям. Бергер [15] получил линейную зависимость $d^2 = f(t)$ для нескольких сортов сложных силикатных стекол.

Характерной особенностью химически устойчивых оптических стекол, как это было показано в работе [16], является резкая ультрапористость пленок, образующихся при травлении их поверхности кислотами. Именно это обстоятельство и определяет их высокую химическую устойчивость. В отличие от этих стекол натриево-боросиликатные стекла представляют собой пример крайне неустойчивых, и это их свойство также

находится в связи с особенностями структуры продуктов их выщелачивания размеры пор которых для особенно неустойчивых стекол измеряютс сотнями ангстрем [1, 9, 11]. Скелет пористых стекол, получающихся и натриево-боросиликатных стекол при обработке последних кислотами представляет собой остов структуры, которую кремнезем образовыва в исходном стекле [9, 10, 17]. В силу этих особенностей генезиса пористы стекол структура их теснейшим образом связана со структурой исходног стекла. Но структурные изменения в стекле, происходящие при изменени состава или условий термообработки, отражающиеся на структуре пористых стекол, не всегда обнаруживаются на других свойствах стекла и наоборот. Именно в силу этого химическая устойчивость, непосредственн связанная со структурой выщелоченного слоя, не обнаруживает зависимости от других свойств стекла. В чем сущность тех структурных изменений, которые совершаются в натриево-боросиликатных стеклах при изменении их состава и условий термической обработки и которые являютс ответственными за изменения структуры пористых стекол, будет рассмотрено в следующем сообщении.

Авторы признательны Э. К. Келеру за просмотр рукописи и участи в обсуждении.

ВЫВОДЫ

1. Химическая устойчивость натриево-боросиликатных стекол — скорость перехода в раствор отдельных компонентов стекла — зависит не от большей или меньшей растворимости существующих в стекле химических соединений, но определяется скоростью процесса диффузии продуктов реакции в выщелоченном слое, зависящей от размеров пор этого слоя.

2. Резкие изменения химической устойчивости натриево-боросиликатных стекол, наблюдающиеся при изменении их состава и условий тепловой обработки, находятся в непосредственной связи с изменениями структуры пористых продуктов, получающихся при обработке стекол кислотами.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Жданов и Е. В. Коромальди. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 626.
2. О. С. Молчанова и М. В. Серебрякова, Тр. ГОИ 23, в. 141, 3 (1953).
3. О. С. Молчанова и Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 23, в. 141, 13 (1953).
4. Л. А. Пафомова, Тр. ГОИ 24, в. 145, 201 (1956).
5. О. С. Молчанова. Сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, М., 1955.
6. G. W. Morey, J. Soc. Glass Techn. 35, № 167, 270 (1951).
7. И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская, Тр. ГОИ 7, в. 72, 1 (1931).
8. И. В. Гребенщиков, Проблемы Урало-Кузбасского комбината, Изд. АН СССР, Л., II, 1933, стр. 163.
9. С. П. Жданов, Сб. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М., 1955.
10. С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1950.
11. С. П. Жданов, Тр. ГОИ 24, в. 145, 86 (1956).
12. Д. П. Добычин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, М., 1957.
13. А. Риз, Химия кристаллов с дефектами ИЛ., М., 1956.
14. Р. Бэррер. Диффузия в твердых телах, ИЛ., М., 1948.
15. E. Berger, Glastechn. Ber. 12, 189 (1934).
16. С. П. Жданов и Ю. Н. Андреев, Тр. ГОИ 24, в. 145, 210 (1956).
17. С. П. Жданов, Е. А. Порай-Кошиц и Д. И. Левин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, 197.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 5

Х. М. МИНАЧЕВ, М. А. РЯШЕНЦЕВА и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 5. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

За последние шесть-семь лет для облагораживания различных нефтяных погонов и производства концентратов ароматических углеводородов исключительно широкое применение приобрели платиновые катализаторы. Эти катализаторы обладают тем замечательным отличием от окисных катализаторов, также применяемых нефтеперерабатывающей промышленностью, что они не требуют частой регенерации и способны проводить процесс в течение многих месяцев. При этом весьма важным является и то, что во всех таких катализаторах содержание платины не превышает 0,3—1,0%. Палладий, который имеет одинаковое с платиной строение кристаллической решетки, значительно уступает платине по активности в каталитических превращениях углеводородов, несмотря на то, что оба эти металла имеют близкие параметры решетки. Основным недостатком палладиевых катализаторов является их малая стабильность. Между тем вопрос о применении для каталитической переработки бензинов палладия, менее дефицитного, чем платина, приобретает особенно важное значение в связи с ростом производства бензинов, требующих каталитического реформирования.

Недавно в работах [1, 2] были исследованы три образца палладиевого катализатора в условиях реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° бензина, содержащей 0,017% серы в виде органических сернистых соединений. Все три образца катализатора содержали 0,5% Pd на Al_2O_3 и отличались между собой условиями приготовления. Эти катализаторы в принятых условиях реформирования, наряду с реакцией дегидрогенизации шестичленных цикланов, проводили дегидроизомеризацию пятичленных цикланов, скелетную изомеризацию и дегидроциклизацию алканов и гидрообессеривание органических сернистых соединений, содержащихся в исходной фракции. Однако активность и стабильность этих катализаторов оказались различными. Так, катализатор № 2 проработал 46 час., катализатор № 3—73 часа и катализатор № 1—27 час. Наиболее активным и стабильным оказался катализатор, предварительно обработанный сероводородом.

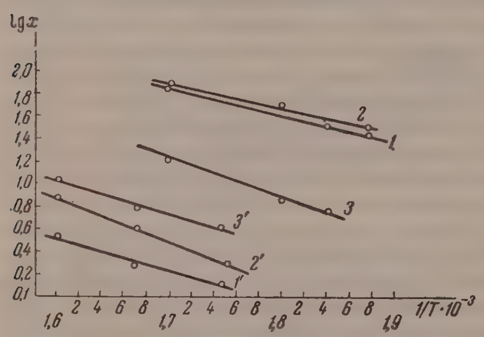
В настоящее время в литературе имеется достаточный экспериментальный материал [3, 4], показывающий успешное применение таких сернистых соединений металлов, как CoS и Ni_3S_2, на различных носителях для целей гидрообессеривания, гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов. Имеются также одна работа [5] и патентное указание [6] на возможность получения активного и стабильного алюмоплатинового и алюмопалладиевого катализаторов путем обработки их сероводородом. Хотя до сих пор и не сделано сколько-нибудь удовлетворительной попытки истолкования механизма защитного воздействия сероводорода, повышающего стабильность катализаторов, содержащих металлы восьмой группы,

все же положительное влияние такой обработки является очевидным. Возможно, что накапливаемый в настоящее время в этом направлении экспериментальный материал позволит объяснить эту несомненную зависимость и облегчит разработку устойчивых палладиевых катализаторов, пригодных для каталитической переработки сернистых бензинов.

С целью выяснения причин упомянутых выше соотношений активности и стабильности изученных нами катализаторов мы решили исследовать их рентгеноструктуру, удельную поверхность, определить содержание серы и «кокса» на отработанных катализаторах, а также кинетику дегидрогенизации циклогексана как на свежих, так и на отработанных катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор № 1 получен пропиткой Al_2O_3 раствором H_2PdCl_4; катализатор № 2 был приготовлен пропиткой раствором H_2PdCl_4 окиси алюминия, предварительно обработанной разбавленным раствором плавиковой кислоты из расчета 0,5% F от веса Al_2O_3 и прокаленной при 500° в течение 4 час., а катализатор № 3 приготовлен так же, как и № 2, но дополнительно обработан сероводородом при 110° 6 час. в проточной системе уже после нанесения H_2PdCl_4 и высушивания при 120°. Восстановление всех катализаторов проводилось электролитическим водородом при 320 — 330°. Хотя общее содержание Pd в каждом из катализаторов составляло 0,5 вес. %, особенностью их всех было то, что металл распределялся в катализаторе неравномерно и концентрация его на геометрической поверхности таблеток, подвергавшихся пропитке, была значительно большей; на ней оказывался сосредоточенным почти весь Pd. Это обстоятельство следует учесть при оценке полученных данных. В табл. 1—5 и на фигуре представлены полученные опытные данные.



Изменение скорости дегидрогенизации циклогексана в зависимости от температуры на катализаторах

1 — 0,5% Pd — Al_2O_3; 2 — 0,5% Pd — Al_2O_3 обраб. HF; 3 — 0,5% Pd—Al_2O_3, обраб. HF и H_2S (свежие катализаторы); 1', 2' и 3' — те же катализаторы после длительной работы в условиях реформинга бензиновой фракции

Фазовый рентгеноструктурный анализ катализаторов был проведен следующим образом: катализаторы № 1, 2 и 3 сняты в целлулоидных капиллярах (r — 0,44 *мм*) с излучением K_α хрома (λ — 2,285 Å) на пленке Агфа-Лауэфильм; β —излучение отфильтровывалось ванадиевым фильтром. Экспозиция 18 час. при 30 kV и 10 mA. Для съемки с таблеток соскабливался верхний слой, богатый палладием, который и помещался в целлулоидные капилляры. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Рентгенографические данные показывают, что Pd во всех образцах и Al_2O_3 — в образцах катализаторов № 1 и 2 находятся в кристаллическом состоянии. Размеры кристаллов можно оценить, как лежащие в пределах 50—100 Å. Катализатор № 2 имеет более выраженную кристаллическую структуру обоих компонентов, что следует из числа и интенсивности линий на рентгенограмме. Для рентгенограммы катализатора № 3 характерно отсутствие отражений Al_2O_3, не совпадающих с отражениями Pd (d = 2,349 и 1,384). Поэтому нельзя считать строго доказанным, что в образце № 3 окись алюминия находится в кристаллическом состоянии,

Таблица 1

Фазовый состав катализаторов

Катализатор № 1		Катализатор № 2		Катализатор № 3		Фаза
d*	I*	d	I	d	I	
—	—	3,104	осл	—	—	Не идентифицирована
2,475	осл	2,466	осл	—	—	Al_2O_3
—	—	2,320	осл	2,349	сл	Pd, Al_2O_3
2,002	сл	1,921	ср	1,935	ср	Pd
1,820	осл	—	—	—	—	Al_2O_3
—	—	1,623	осл	—	—	Al_2O_3
1,530	осл	1,509	осл	—	—	Al_2O_3
1,397	ср	1,388	с	1,384	—	Pd, Al_2O_3
—	—	1,256	сл	—	—	Al_2O_3

* *d* — межплоскостные расстояния, *I* — интенсивность.

Таблица 2

Физические свойства катализаторов и их общая и удельная активность по дегидрогенизации циклогексана

Катализатор	Насыпной вес в г/см³	Удельная поверхность в м²/г		Общая активность при температурах					
				300°		325°		350°	
		исходная	после опытов	исходная	после опытов	исходная	после опытов	исходная	после опытов
№ 1 0,5% Pd — Al_2O_3	0,65	223	230	50	1,3	62	1,9	85	3,4
№ 2 0,5% Pd — Al_2O_3. обработан HF	0,65	230	168	84	2,5	91,0	4,0	96,0	7,4
№ 3 0,5% Pd — Al_2O_3, обработан HF и H_2S	0,67	150	170	9,0	4,0	16,0	6,0	38,5	12,0

Таблица 2 (продолжение)

Катализатор	Насыпной вес в г/см³	Удельная поверхность в м²/г		Удельная активность на 1 г при температурах					
				300°		325°		350°	
		исходная	после опытов	исходная	после опытов	исходная	после опытов	исходная	после опытов
№ 1 0,5% Pd — Al_2O_3	0,65	223	230	7,7	0,2	9,5	0,3	13,1	0,5
№ 2 0,5% Pd — Al_2O_3, обработан HF	0,65	230	168	12,9	0,4	14,0	0,6	14,8	1,2
№ 3 0,5% Pd — Al_2O_3, обработан HF и H_2S	0,67	150	170	1,4	0,6	2,4	0,9	5,8	1,8

хотя это и не исключается, так как отражения с $d = 2{,}39$ и $1{,}38$ Å являются наиболее интенсивными из отражений γ-Al_2O_3. Следует предположить, что в результате изменений образца при химической обработке при переходе от катализатора № 1 к катализатору № 3 сильно изменились размеры и форма кристалликов — произошло диспергирование окиси алюминия в результате химических реакций. Расчет постоянных решеток Pd и Al_2O_3 по отражениям, образованным под большими углами, показал, что в катализаторе № 1 $a_{Pd} = 3{,}95$ Å, в катализаторе № 2 — 3,84 Å и в катализаторе № 3 — 3,91 Å (при табличной величине 3,88 Å). Таким образом, палладий в катализаторе № 1 более насыщен водородом, чем в катализаторе № 3; в катализаторе № 2 решетка Pd не содержит растворенного водорода — она даже несколько сжата, что, по-видимому, зависит от особенностей химической обработки этого образца. Постоянная решетки γ-Al_2O_3 в образцах № 1 и 2 практически одинакова и равна 7,91 и 7,90 Å соответственно, а в образце № 3, если принять линию 1,384 за отражение Al_2O_3, постоянная решетки равна 7,86 Å (табличная величина 7,903 Å).

Таблица 3

Удельная активность 1 $м^2$ поверхности катализатора при дегидрогенизации циклогексана

№ катализатора	Температура в °С		
	300	325	350
1	0,035	0,043	0,059
2	0,056	0,060	0,065
3	0,009	0,016	0,039

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Данные табл. 2, где приведены удельная поверхность катализаторов, определенная динамическим методом [7], и их общая и удельная активность, по дегидрогенизации циклогексана, показывают, что исходная удельная поверхность катализатора № 3 значительно меньше, чем первых двух образцов. Это указывает на то, что предварительная обработка катализатора сероводородом привела к уменьшению его удельной поверхности, тогда как обработка катализатора только фтористоводородной кислотой практически не изменяет его поверхность (сравнить катализаторы № 1 и 2). Удельная поверхность катализаторов № 1 и 3 за время их работы практически не изменялась, тогда как у катализатора № 2 это изменение значительно и составляет 62 $м^2/г$. Таким образом, спекание имело место только у катализатора № 2, а у катализатора № 3 наблюдалось даже некоторое увеличение удельной поверхности, вероятно, за счет появления новых пор. Из данных той же табл. 2 и фигуры следует, что с увеличением температуры проведения опытов увеличивается и глубина превращения цик-

Таблица 4

Кинетические данные по дегидрогенизации циклогексана в присутствии палладиевых катализаторов, приготовленных различными способами

Катализатор	Q		K_0	
	до опытов	после опытов	до опытов	после опытов
№ 1 0,5% Pd — Al_2O_3	10 386	13 631	$5{,}42 \cdot 10^9$	$4{,}11 \cdot 10^{10}$
№ 2 0,5% Pd — Al_2O_3, обработан HF	9 739	15 384	$1{,}62 \cdot 10^9$	$1{,}61 \cdot 10^{12}$
№ 3 0,5% Pd — Al_2O_3, обработан HF и H_2S	15 650	15 574	$4{,}54 \cdot 10^{13}$	$4{,}57 \cdot 10^{12}$

логексана в бензол. Наиболее активным катализатором оказался образец № 2, предварительно обработанный фтористоводородной кислотой. Эти данные указывают на то, что фтористоводородная кислота в данном случае либо привела к созданию дополнительных активных участков поверхности, благоприятствующих протеканию дегидрогенизации циклогексана, либо, что более вероятно, произошло изменение активности в результате изменения химической природы поверхности катализатора. Предварительная обработка катализатора фтористоводородной кислотой и сероводородом (катализатор № 3) привела к резкому уменьшению активности по сравнению с активностью катализатора № 1.

Для исключения различий в активности из-за неодинаковости величин удельных поверхностей катализаторов № 1—3 мы пересчитали опытные данные и выразили начальную удельную активность в форме степени превращения циклогексана на 1 $м^2$ площади поверхности. При этом получились величины, приведенные в табл. 3. Из рассмотрения этих результатов также видно, что катализатор № 2 активнее других, но его активность мало меняется с повышением температуры реакции. У катализатора № 1 активность растет с температурой быстрее, а наиболее быстро и значительно (от 300 до 350° — в 4 раза) растет у катализатора № 3. Эта последняя характеристика — рост активности с повышением температуры реакции или температурный коэффициент скорости реакции — имеет прямое отношение к результатам, полученным при испытании этих же катализаторов на активность и стабильность. Как уже было указано выше, в условиях реформинга фракции бензина при 470—480° и 20 *атм* водорода наиболее активным и стабильным катализатором оказался № 3. В свете приведенных в табл. 3 данных и только что проведенного их рассмотрения видно, что при переходе от 300—350° к 470—480°, при которых проводится реформирование бензина, активность катализатора № 3 из-за большего температурного коэффициента скорости реакции на нем должна превысить активность не только катализатора № 1, но и катализатора № 2, что и имеет место на самом деле. Что касается стабильности катализаторов при дегидрогенизации циклогексана, то данные табл. 2 (общая активность, удельная активность) находятся в согласии с полученными в работе [1, 2] при реформировании бензинов. Это видно, во-первых, из сопоставления изменения активности при каждой температуре опыта (исходная активность, активность после работы); в наименьшей степени меняется активность катализатора № 3, например общая активность при 350° меняется всего в 3 раза, тогда как у катализатора № 2 — в 13 и у катализатора № 1 — в 25 раз. Во-вторых, это видно и непосредственно по степени превращения C_6H_{12} в конце опытов: при всех температурах опытов она наибольшая на катализаторе № 3.

Данные табл. 3, показывающие соотношение активностей катализаторов, свободное от влияния величины поверхности, позволяют сделать вполне определенный вывод о том, что наблюдение различия в активности и стабильности вызвано не столько структурными особенностями, сколько различием химического состава катализаторов. Поэтому мы изучили фазовый анализ катализаторов.

Помимо γ-Al_2O_3 и Pd никакие кристаллические фазы в катализаторах № 1—3 не обнаружены. Таким образом, из фазового анализа следует, что примеси, которые в силу особенностей методов приготовления обязательно должны быть в катализаторах № 2 и 3, могут присутствовать только в форме поверхностных соединений или, что менее вероятно, в виде аморфной фазы. Такими поверхностными соединениями в катализаторе № 2 могут быть AlF_3 (или $HAlF_4$), а в катализаторе № 3 — также и PdS. Эти соединения даже в малых концентрациях могут существенным образом влиять на активность и стабильность катализаторов.

Сопоставляя данные по активности и стабильности катализаторов № 1—3 со способами их приготовления, можно с достаточным основанием

предположить, что повышенные стабильность и активность (при высоких температурах) катализатора № 3 обусловлены присутствием в нем PdS так как именно этот компонент в некоторой концентрации мог в нем образоваться при обработке H_2S, тогда как в образцах № 1 и 2 его не могли быть. Таким образом, нам кажется уместным отнести особенности катализатора № 3 за счет частичного или полного осернения поверхности палладия, обусловливающего протекание реакции дегидрогенизации с повышенным температурным коэффициентом скорости. Это представляется вполне вероятным в связи с тем, что как известно, сульфиды оказываются активными при температурах, более высоких, чем металлы, входящие в их состав. Например Ni_3S_2 гидрирует углерод-углеродную двойную связь при температурах выше 150°, тогда как металлический никель в активной форме — уже при комнатной температуре.

Таблица 5

Содержание серы и углерода в катализаторах после их длительной работы в условиях реформирования бензиновой фракции

№ катализатора	Содержание в %	
	S	C
1	0,040	0,25
2	0,035	0,28
3	0,039 *	0,27

* Исходный восстановленный катализатор № 3 содержал 0,125% серы.

Для определения кажущихся энергий активации Q и предэкспоненциального члена K_0 уравнения Аррениуса были использованы данные по дегидрогенизации циклогексана на двух сериях катализаторов № 1—3: 1) на свежих образцах в температурном интервале 260—316° и 2) на образцах, на которых было проведено реформирование бензина до тех пор, пока их активность не упала до 12—12,5% (т. е. на № 1 — после 27, на № 2 — после 46 и на № 3 — после 73 час. реформирования бензина) в температурном интервале 300—350°. Кинетические данные, носящие ориентировочный характер, представленные в табл. 4 и на фигуре, показывают, что рассчитанные по начальным активностям кажущиеся энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана и значения предэкспоненциального члена уравнения Аррениуса для катализаторов № 1 и 2 практически между собой не отличаются. Для катализатора № 3 различия Q заметно большее, а K_0 — отличается на несколько порядков. У катализаторов после длительной работы в условиях реформирования бензина различия сглаживаются. Как величины Q, так и K_0 для катализаторов № 2 и 3 практически совпадают, а для катализатора № 1 существенно отличаются от найденных для № 2 и 3 только значения K_0, а разница в величине Q находится в пределах ошибки опыта.

Значительный интерес представляют данные, приведенные в табл. 5. Так, во всех катализаторах, независимо от времени их работы в условиях реформирования бензина содержание серы, а также углерода почти не меняется. Если бы содержание углерода лимитировалось закоксовыванием крекирующих центров поверхности, то трудно было бы ожидать одинакового его содержания на различных по свойствам катализаторах № 1—3. Поэтому данные о содержании углерода скорее говорят о том, что после отложения на катализаторе определенного количества так называемой «углистой пленки» скорость гидрирования этой пленки уравнивается со скоростью ее образования на поверхности катализатора и, по-видимому, наступает определенное равновесие этих процессов. Что же касается серы, то из того, что с увеличением продолжительности работы содержание серы в катализаторе не увеличивается, однозначно следует, что расщепление сернистых соединений бензина с выделением элементарной серы на этих катализаторах не происходит, а что она выделяется из них в виде H_2S. Исходные катализаторы № 1 и 2 серы не содержали, а в катализаторе № 3 (осерненном) ее содержание составляло 0,125%. После работы в условиях

реформирования бензина до состояния дезактивации оно упало до 0,04%, причем в этих условиях ее содержание могло уменьшиться лишь в результате образования и удаления H_2S.

Здесь уместно отметить, что при падении активности в условиях реформирования бензина до одинаковой величины содержание S во всех катализаторах оказалось одинаковым. Весьма вероятно, что падение активности катализатора № 3 было связано с удалением из него части хемосорбированной серы (разрушение PdS при высокой температуре и под значительным давлением водорода).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы катализаторы реформирования бензина: № 1 — Pd на Al_2O_3, № 2 — Pd на Al_2O_3, обработанный HF, и № 3 — осерненный Pd на Al_2O_3, обработанный HF. Удельная поверхность катализаторов № 1 и 2 одинакова, а у осерненного катализатора № 3 она в 1,5 раза меньше. В заметной степени спекается только катализатор № 2.

2. Помимо γ-Al_2O_3 и Pd других кристаллических фаз катализаторы не содержали: таким образом в осерненном катализаторе № 3 Pd мог находиться только в аморфном состоянии или в виде поверхностного соединения. Порядок расположения катализаторов по удельной активности в реакции дегидрогенизации циклогексана и при реформировании бензина совпадает.

3. Температурный коэффициент скорости реакции на катализаторе № 3 значительно больше, чем на катализаторах № 1 и 2. Это и объясняет наибольшую активность катализатора № 3 в условиях реформирования бензина.

4. Высказаны соображения о том, что повышенная стабильность и активность катализатора № 3 обусловлены присутствием в нем сульфида Pd.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева, Н. Ф. Кононов и Н. И. Курдюмова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 428.
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 719.
3. В. Киркпатрик, Сб. «Катализ в органической химии», перев. под ред. А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1953, стр. 306.
4. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, 587.
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и М. А. Ряшенцева, Докл. АН СССР 101, 107 (1955).
6. F. W. Proter, J. Inst. Petr. 40, 18 (1954).
7. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 32.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, В. Н. КОСТ, Т. Т. ВАСИЛЬЕВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ *D,L*-α-АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ $CCl_2=CH$-ГРУППУ

α, α, α, ω-Тетрахлоралканы могут быть легко превращены в соединения, содержащие $CCl_2=CH$-группу [1]. Ранее нами [2—4] был разработан метод синтеза α-хлоркарбоновых кислот действием на соединения строения $X(CH_2)_nCH=CCl_2$ хлора в среде серной кислоты, либо в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути. В настоящей работе мы изучили аммонолиз некоторых полученных таким образом α-хлоркарбоновых кислот с целью нахождения путей синтеза природных аминокислот и их аналогов из вышеупомянутых тетрахлоралканов.

Имеющиеся в литературе данные по аммонолизу α-галоидкарбоновых кислот относятся в большинстве случаев к α-бромпроизводным, тогда как α-хлорпроизводные изучены в этой реакции лишь на отдельных примерах. Это, по-видимому, объясняется меньшей доступностью α-хлоркарбоновых кислот и трудностью получения их в чистом виде. В ряде примеров выходы аминокислот при аммонолизе α-хлоркарбоновых кислот значительно ниже, чем при использовании α-бромпроизводных [5, 6], возможно, что это связано с применением неочищенных хлоркислот и недостаточной изученностью условий реакции. Двумя авторами настоящей статьи и Петровой [7] были синтезированы *D,L*-пролин и *D,L*-орнитин из α, δ-дихлор и α-хлор-δ-фталимидовалериановых кислот. На примере пролина было показано, что выход его не зависит от природы галоида в α-положении.

Нами получены фенилаланин, *p*-хлорфенилаланин, глутаминовая, α-аминоадипиновая, α-аминопимелиновая и α-аминопробковая кислоты, а также лизин (в виде дихлоргидрата) из соответствующих хлорпроизводных.

Исходные хлоркарбоновые кислоты были синтезированы следующим образом: α-хлорадипиновая, α-хлорпимелиновая и α-хлорпробковая кислоты, как описано в [2]; в тех же условиях были получены α-хлорглутаровая, α-хлор-β-(*p*-хлорфенил-)пропионовая [8] и α-хлор-ε-фталимидогексановая кислоты из описанных ранее 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты [1], 1,1-дихлор-3-(*p*-хлорфенил)пропена-1 [8] и 1,1-дихлор-6-фталимидогексена-1 [9]. До сих пор лучшим методом синтеза α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты являлось взаимодействие хлористого фенилдиазония и акрилонитрила по реакции Меервейна с последующим гидролизом нитрила α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты [10]; выход хлоркислоты составлял ~40% от теорет.

Не удается получить α-хлор-β-фенилпропионовую кислоту действием хлора в среде серной кислоты на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 [8], так как при этом происходит хлорирование бензольного ядра. В предыдущем сообщении мы описали получение этой кислоты действием хлора на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 в уксусной кислоте, однако для получения удовлетворительных выходов требуется добавление больших количеств ацетата ртути *.

* В уксусной кислоте без добавления ацетата ртути выход α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты не превышает 30% от теорет. [8].

В настоящей работе мы показали, что эту реакцию можно проводить без применения ртутных солей, если брать безводную муравьиную кислоту вместо уксусной. При этом α-хлор-β-фенилпропионовая кислота была получена с выходом 63% от теорет.

Аммонолиз хлоркислот мы проводили нагреванием их в автоклаве с избытком 25%-ного водного аммиака. Выходы аминокислот составляли 70—80% от теорет. Исключение составляют α-хлорглутаровая и α-хлорадипиновая кислоты, содержащие хлор соответственно в γ- и δ-положении к карбоксилу, которые дают в этих условиях оксикислоты или лактоны. Для получения аминокислот в этих случаях мы применили несколько видоизмененную методику [11], данную в литературе для получения α-аминоадипиновой кислоты действием спиртового аммиака на диэтиловый эфир α-бромадипиновой кислоты. Таким образом, при нагревании эфиров α-хлорглутаровой и α-хлорадипиновой кислот со спиртовым аммиаком после гидролиза продуктов реакции были получены глутаминовая и α-аминоадипиновая кислоты с хорошими выходами. При аммонолизе α-хлор-β-фенилпропионовой и α-хлор-β-(p-хлорфенил)пропионовой кислот побочно идет дегидрохлорирование с образованием соответственно коричной и p-хлоркоричной кислот. Рядом опытов удалось показать, что с повышением температуры реакции выход коричных кислот уменьшается. В предлагаемых условиях выход фенилаланина составил 77%, а p-хлорфенилаланина 70% от теорет.

Таким образом, применяя в качестве исходных продуктов $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$-тетрахлоралканы, можно получить ряд природных α-аминокислот и их аналогов по общей схеме:

$$CCl_3CH_2(CH_2CH_2)_n CH_2Cl \rightarrow CCl_2=CH(CH_2CH_2)_n CH_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_2=CH(CH_2CH_2)_n CH_2X \rightarrow HOOCCHCl(CH_2CH_2)_n CH_2X \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOCCH \cdot NH_2(CH_2CH_2)_n CH_2X,$$

где $n=0, 1, 2$ и т. д.; $X = C_6H_5$, ClC_6H_4, $COOH$, CH_2COOH, $C_6H_4(CO)_2N$ и др.

Выходы на всех стадиях, как правило, высокие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Хлор-β-фенилпропионовая кислота. Через смесь 40 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и 80 *г* безводной муравьиной кислоты при перемешивании и при температуре 20—22° пропускался медленный ток хлора до тех пор, пока количество выделившегося HCl не составило 4,5 *г* *. Реакционная смесь после разложения горячей водой была экстрагирована хлороформом. Кислые продукты из хлороформенного раствора извлечены концентрированным раствором соды. При подкислении щелочной вытяжки выделившаяся кислота была экстрагирована хлороформом и высушена над $CaCl_2$. После отгонки растворителя и перегонки в вакууме было получено 24,8 *г* (63% от теорет.) α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты с т. кип. 107—108° (1 *мм*); т. пл. 51° (из н. гептана). Литературные данные [4]: т. кип. 132° (2 *мм*); т. пл. 51°. Кроме того, было получено 17,3 *г* нейтральных продуктов; из них 2 *г* (5% от теорет.) исходного 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 и 15,3 *г* (29% от теорет.) 1,1,1, 2-тетрахлор-3-фенилпропана с т. кип. 74—75° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5555; d_4^{20} 1,3877. Литературные данные [1]: т. кип. 111—112° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5535; d_4^{20} 1,3867.

Фенилаланин. 10 *г* α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты и 260 *мл* водного 25%-ного аммиака нагреты в автоклаве при температуре 80° в течение 6 час. Аммиачный раствор был упарен до начала выпадения кристал-

* При дальнейшем хлорировании образуются продукты более высокохлорированные.

лов, которые после охлаждения раствора были отфильтрованы, промыты ацетоном и горячим абсолютным спиртом. Количество выделенного таким образом фенилаланина составило 5,6 *г*. Фильтрат был упарен досуха. Остаток промыт водой, горячим абсолютным спиртом до отрицательной пробы на хлор, по Бельштейну, а затем дважды абсолютным ацетоном. Таким образом было выделено дополнительно 1,25 *г* фенилаланина. Общий выход составил 6,85 *г*, или 77% от теорет.; т. пл. 265—266°. После перекристаллизации из воды т. пл. 269—270°. Литературные данные [12]: т. пл. 271—273°

Найдено %: C 65,15; 64,98; H 6,58; 6,54; N 8,44; 8,36
$C_9H_{11}NO_2$. Вычислено %: C 65,40; H 6,71; N 8,47

Из ацетоновой вытяжки разбавлением водой было выделено 0,28 *г* (3,5% от теорет.) коричной кислоты. (4)

(5) *p*-**Хлорфенилаланин.** Реакция аммонолиза и обработка продуктов были проведены как в предыдущем опыте. При этом из 10 *г* α-хлор-β-(*p*-хлорфенил)пропионовой кислоты было получено 6,3 *г* (70% от теорет.) *p*-хлорфенилаланина с т. пл. 262—263°. После перекристаллизации из воды т. пл. 265—266°. Литературные данные [13]: т. пл. 258—259°

Найдено %: C 53,80; 53,91; H 5,00; 5,03; N 7,18; 7,07
$C_9H_{10}ClNO_2$. Вычислено %: C 54,04; H 5,04; N 7,02

Разбавлением водой ацетоновой вытяжки было выделено 1,5 *г* (18% от теорет.) (6) *p*-хлоркоричной кислоты. После перекристаллизации из 50%-ного спирта т. пл. 242—243°. Литературные данные [14]: т. пл. 239—240°. Смешанная проба плавления с заведомой *p*-хлоркоричной кислотой депрессии температуры плавления не дала.

(7) **Диэтиловый эфир α-хлорглутаровой кислоты.** Через раствор 45 *г* 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты в 90 *г* серной кислоты при перемешивании и охлаждении пропускался хлор до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционная смесь была разбавлена водой, экстрагирована эфиром; эфирный раствор промыт водой и высушен над хлористым кальцием. Эфир был отогнан, остаток растворен в 200 *мл* спирта, и раствор насыщен на холоду хлористым водородом. После удаления спирта остаток был перегнан на колонке. Получено 45 *г* (80% от теорет.) диэтилового эфира α-хлорглутаровой кислоты с т. кип. 93—94° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4439; d_4^{20} 1,1388; найдено *MR* 51,93; вычислено *MR* 51,94

Найдено %: C 48,03; 47,95; H 6,75; 6,66
$C_9H_{15}ClO_4$. Вычислено %: C 48,24; H 6,79

(7') **Глутаминовая кислота.** Раствор 17 *г* диэтилового эфира α-хлорглутаровой кислоты в 105 *мл* абсолютного спирта, насыщенного аммиаком (14 *г*), нагрет 6 час. в автоклаве при температуре 130—140°. После выпаривания остаток нагрет с 50 *мл* соляной кислоты в течение 6 час. Соляная кислота была отогнана в вакууме. Сухой остаток растворен в 200 *мл* воды и пропущен через колонку с катионитом КУ-2, где аминокислота полностью поглощалась. После отмывки смолы от Cl' аминокислота элюирована 5%-ным раствором аммиака. Аммиачный раствор упарен, образовавшийся сироп при стоянии в холодильнике закристаллизовался. Кристаллы промыты ацетоном и перекристаллизованы из воды. Получено 7,8 *г* (70% от теорет.) глутаминовой кислоты с т. пл. 184—185°. Литературные данные [15]: т. пл. 180—185°; [16]: т. пл. 198°

Найдено %: C 40,60; 40,78; H 5,98; 6,03
$C_5H_9NO_4$. Вычислено %: C 40,82; H 6,16

Смешанная проба плавления с заведомой глутаминовой кислотой депрессии температуры плавления не дала.

(8) **α-Аминоадипиновая кислота.** 18 *г* диэтилового эфира α-хлорадипиновой кислоты, полученного этерификацией α-хлорадипиновой кислоты, обработано, как описано в предыдущем опыте, сначала спиртовым аммиаком (110 *мл* спирта, 13 *г* NH_3), а затем соляной кислотой. После удаления соляной кислоты сухой остаток растворен в 50 *мл* воды, нагрет с углем и обработан 7,5 *г* анилина. Выпавшая аминокислота отфильтрована и промыта 50%-ным спиртом до удаления Cl'. Получено 9,8 *г* (80% от теорет.) α-аминоадипиновой кислоты с т. пл. 200—202°. Литературные данные [11]: т. пл. 202°

Найдено %: N 8,40; 8,43
$C_6H_{11}O_4N$. Вычислено %: N 8,69

(9) **α-Аминопимелиновая кислота.** Раствор 9,7 *г* α-хлорпимелиновой кислоты в 250 *мл* 25%-ного водного аммиака нагрет в автоклаве 12 час. при температуре 60—65°. После упаривания остаток растворен в 200 *мл* воды. Аминокислота была выделена при помощи катионита КУ-2, как в случае глутаминовой кислоты. Получено 7 *г* (80% от теорет.) α-аминопимелиновой кислоты с т. пл. 220—222°. Литературные данные [17]: т. пл. 220°

Найдено %: N 8,12; 8,18
$C_7H_{13}O_4N$. Вычислено %: N 8,00

(10) **α-Аминопробковая кислота.** Опыт проводился аналогично предыдущему. Без очистки на катионите аминокислота была перекристаллизована из воды. Таким образом, из 10,5 *г* α-хлорпробковой кислоты и 250 *мл* 25%-ного водного аммиака было получено 8,1 *г* (85% от теорет.) α-аминопробковой кислоты с т. пл. 233—234°. Литературные данные [18]: т. пл. 234—235°

Найдено %: N 7,22; 7,09
$C_8H_{15}NO_4$. Вычислено %: N 7,40

(11) **α-Хлор-ε-фталимидогексановая кислота.** Через раствор 30 *г* 1,1-дихлор-6-фталимидогексена-1 в 120 *мл* концентрированной серной кислоты при перемешивании и охлаждении пропускался хлор до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционный раствор был вылит в холодную воду, а выпавший при этом осадок отделен, промыт водой и обработан раствором соды. Щелочная вытяжка промыта хлороформом и подкислена. Таким образом получено 25 *г* (84% от теорет.) α-хлор-ε-фталимидогексановой кислоты с т. пл. 130—131°. После перекристаллизации из бензола т. пл. 132°

Найдено %: C 56,52; 56,59; H 4,64; 4,76; N 4,74; 4,68
$C_{14}H_{14}ClNO_4$. Вычислено %: C 56,86; H 4,77; N 4,73

(12) **Лизин.** 5 *г* α-хлор-ε-фталимидогексановой кислоты и 100 *мл* 25%-ного раствора аммиака были оставлены при комнатной температуре на три дня. После удаления аммиака и очистки от хлористого аммония на катионите КУ-2 полученная α-амино-ε-фталимидогексановая кислота (3,8 *г*) была нагрета с 25 *мл* концентрированной соляной кислоты на кипящей водяной бане в течение 10 час. Выпавшая фталевая кислота отфильтрована, фильтрат промыт эфиром и упарен в вакууме досуха. Получено 2,7 *г* (74% от теорет.) дихлоргидрата лизина с т. пл. 161—163°. После переосаждения из спирта эфиром т. пл. 186—188°. Литературные данные [19]: т. пл. 187—189°

Найдено %: C 32,93; 32,77; H 7,39; 7,26
$C_6H_{16}Cl_2N_2O_2$. Вычислено %: C 32,88; H 7,36

(13) Дипикрат; т. пл. 187—188°. Литературные данные [19]: т. пл. 188—190°.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из соединений типа $CCl_2{=}CH(CH_2)_n X$, где $X{=}C_6H_5$, C_6H_4Cl, $n{=}1$; $X{=}COOH$, $n{=}2, 3, 4, 5$; $X{=}C_6H_4(CO)_2N$, $n{=}4$, получены следующие α-аминокарбоновые кислоты: фенилаланин, *p*-хлорфенилаланин, глутаминовая, α-аминоадипиновая, α-аминопимелиновая, α-аминопробковая кислоты и дихлоргидрат лизина.

2. Предложен метод синтеза α-хлор-β-фенилпропионовой кислоты действием хлора на 1,1-дихлор-3-фенилпропен-1 в среде муравьиной кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1956); Quart. Revs., London, Chem. Soc. 10, 330 (1956).
2. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР 103, 1029 (1955).
3. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1202.
4. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 152.
5. R. Goudry, Canad. J. Research. 23B, 88 (1945).
6. R. Goudry, L. Berlinguet, Canad. J. Research. 27B, 282 (1949).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 451.
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., в печати.
9. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, В. Н. Кост и Т. Т. Васильева, Ж. общ. химии 27, 2418 (1957).
10. А. В. Домбровский, А. М. Юркевич и А. П. Терентьев, Ж. общ. химии 27, 3346 (1957).
11. T. Waalkes, Wm. Fones, J. White, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5760 (1950).
12. Синтезы органических препаратов, т. 3, ИЛ., М., 1952, стр. 435.
13. J. Nevelzel, W. Shelberg, C. Niemann, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3024 (1949).
14. P. L'Ecuyer, C. Oliver, Canad. J. Research. 27B, 689 (1949).
15. G. Paris, R. Goudry, L. Berlinguet, Canad. Chem. 33, 1724 (1955).
16. L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 260, 122 (1890).
17. В. В. Феофилактов и А. Иванов, Ж. общ. химии 13, 437 (1943).
18. W. Treibs, R. Heinz, Ber. 89. 51 (1956).
19. D. W. Adamson, J. Chem. Soc. 1939, 1566.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ, Г. С. ТЕР-САРКИСЯН и Ф. Б. ТУТОРСКАЯ

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ АРИЛПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей работе, являющейся продолжением предыдущих сообщений по синтезу арилполиенов [1, 2], изучены некоторые реакции между непредельными альдегидами и кетонами и металлоорганическими соединениями. Наиболее подробно исследованы реакции с бензилнатрием с целью получения 1,4- и 1,6-арилзамещенных бутадиена и гексатриена.

Реакции между ненасыщенными карбонильными соединениями и натрийорганическими соединениями очень мало исследованы; описано лишь взаимодействие фенилнатрия и бензальацетофенона [3], протекающее главным образом в положении-1,2. Вместе с тем, поскольку в некоторых случаях натрийорганические соединения являются более доступными, чем литийорганические, казалось, что их с успехом можно применить для синтеза полиеновых производных.

Нами исследованы реакции бензилнатрия со следующими соединениями: бензальдегидом, коричным альдегидом, β-метилкоричным альдегидом, циннамилиденацетоном, циннамилиденацетофеноном и 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2. Как и следовало ожидать, реакция между бензальдегидом и бензилнатрием гладко протекает с образованием фенилбензилкарбинола (I). В случае реакции между бензилнатрием и коричным альдегидом был выделен 1,4-дифенилбутен-3-ол-2 (II), который при кипячении с соляной кислотой превращался в 1,4-дифенилбутадиен-1,3 (III).

$$C_6H_5CH=CH-CHO + C_6H_5CH_2Na \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{(II)}{C_6H_5CH=CH-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2C_6H_5} \rightarrow \underset{(III)}{C_6H_5CH=CH-CH=CHC_6H_5}$$

β-Метилкоричный альдегид реагировал с бензилнатрием с образованием 2,5-дифенилпентадиена-2,4 (IV). Промежуточный продукт реакции в этом случае не выделялся.

В результате реакции между бензилнатрием и циннамилиденацетоном был получен 2-метил-1,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2-(V), который далее превращался в 2-метил-1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (VI)

$$C_6H_5CH=CH-CH=CH-CO-CH_3 + C_6H_5CH_2Na \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_2C_6H_5 \rightarrow \quad (V)$$

$$\rightarrow C_6H_5CH=CH-CH=CH-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CHC_6H_5 \quad (VI)$$

Соединение (VI) было получено ранее Бауером [4] из циннамилиденацетона и бензилмагнийбромида без выделения промежуточного продукта.

Реакция между бензилнатрием и 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2 протекала более гладко с образованием 2,3-диметил-1,6-дифенилгексадиена-3,5-ола-2 (VII). Дегидратация этого спирта в 2,3-диметил-1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (VIII) в присутствии соляной кислоты происходит уже при комнатной температуре

$$C_6H_5CH = CH - CH = C(CH_3) - COCH_3 + C_6H_5CH_2Na \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH = CH - CH = C(CH_3) - C(CH_3)(OH) - CH_2C_6H_5 \ (VII) \rightarrow C_6H_5CH = CH - CH = C(CH_3) - C(CH_3) = CH - C_6H_5 \ (VIII)$$

Поскольку фенилнатрий присоединяется к бензальацетофенону главным образом в положение-1,2, тогда как фенилмагнийбромид реагирует с тем же кетоном почти исключительно в положение-1,4, можно было ожидать, что бензилнатрий будет реагировать с циннамилиденацетофеноном по карбонильной группе с образованием соответствующего спирта. Однако в результате реакции между бензилнатрием и циннамилиденацетофеноном нами был выделен 1-фенил-3-бензил-4-бензоил-бутен-1 (IX), т. е. тот же самый кетон, который был получен Колером [5] при взаимодействии циннамилиденацетофенона и бензилмагнийбромида

$$C_6H_5CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_5 + C_6H_5CH_2Na \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH = CH - CH(CH_2C_6H_5) - CH_2 - CO - C_6H_5 \quad (IX)$$

Таким образом, в исследованных реакциях бензилнатрий ведет себя аналогично магнийорганическим соединениям, присоединяясь в положение-1,2 к непредельным альдегидам, а также к таким ненасыщенным кетонам, у которых рядом с карбонильной группой стоит метильная группа. Если же в ненасыщенном кетоне карбонильная группа расположена рядом с фенилом, то бензилнатрий присоединяется в положение-1,4. Следует подчеркнуть, что исследованные нами на нескольких новых примерах реакции между непредельными кетонами и литийорганическими соединениями протекали в положение-1,2 с образованием соответствующих спиртов.

Особенно интересно отметить, что, в противоположность бензилнатрию, α-пиколиллитий гладко присоединяется к циннамилиденацетофенону по карбонильной группе, образуя 1,5-дифенил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 (X), который легко дегидратируется в 1,5-дифенил-6-(2-пиридил)-гексатриен-1,3,5 (XI)

$$C_6H_5CH = CH - CH = CH - CO - C_6H_5 + C_5H_4N - CH_2Li \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH = CH - CH = CH - C(OH)(C_6H_5) - CH_2 - C_5H_4N \quad (X)$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5CH = CH - CH = CH - C(C_6H_5) = CH - C_5H_4N \quad (XI)$$

При действии фениллития на бензальацетон и циннамилиденацетон с хорошими выходами получаются спирты 1,3-дифенилбутен-1-ол-3 (XII) и 1,5-дифенилбутадиен-1,3-ол-5 (XIII)

$$C_6H_5CH=CH-CO-CH_3+C_6H_5Li\rightarrow C_6H_5CH=CH-\underset{OH}{\overset{C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \quad (XII)$$

Дегидратация 1,3-дифенилбутен-1-ола-3 в присутствии бромистоводородной кислоты приводит к образованию смеси трех димеров 1,3-дифенилбутадиена-1,3 (XIV), (XV) и (XVI), которые представляют собой устойчивые кристаллические соединения.

В литературе описано несколько примеров димеризации фенилзамещенных бутадиена-1,3 [6,7], однако одновременного образования нескольких димеров одного и того же вещества до сих пор не отмечалось. Вероятно, нам удалось выделить три из четырех возможных циклических димеров 1,3-дифенилбутадиена-1,3, образующихся при диеновом синтезе двух молекул этого углеводорода. Четвертый димер 1,3-дифенилбутадиена-1,3 был ранее получен Витби [8] при действии метилмагнийбромида на бензальацетофенон. Авторы приписывают полученному ими соединению циклическую структуру на том основании, что все попытки подвергнуть димер дальнейшей полимеризации были безуспешны.

При дегидратации 2,6-дифенилбутадиена-3,5-ола-2 был получен один, трудно поддающийся очистке, димер 1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 и не выделен мономер. По-видимому, присутствие метильной группы в 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 делает молекулу более устойчивой, так как из четырех полученных нами ранее соединений (I), которые мы рассматривали как изомеры, два (жидкость и вещество с т. пл. 92,5°) являются мономерами, а два других (вещество с т. пл. 186,5° и 203°) представляют собой димеры с молекулярным весом 488,7 и 489,8 соответственно. Вычисленный молекулярный вес димера 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 равен 492,66.

Кроме описанных выше соединений нами был синтезирован не известный ранее 3-метил-1,1,4-трифенилбутадиен-1,3 (XVIII), получающийся при действии фениллития на продукт конденсации дифенилэтиленмагнийбромида и бромацетона

$$(C_6H_5)_2C=CHMgBr+CH_3COCH_2Br\rightarrow (C_6H_5)_2C=CH-\underset{OMgBr}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2Br\rightarrow$$

$$\xrightarrow{C_6H_5Li}(C_6H_5)_2C=CH-\underset{OMgBr}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2C_6H_5\xrightarrow[-H_2O]{\text{омыление}}(C_6H_5)_2C=CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-C_6H_5 \quad (XVIII)$$

При действии дифенилэтиленмагнийбромида на фенилуксусный альдегид легко получается 1,1,4-трифенилбутадиен-1,3 (XIX), синтезированный ранее другими методами [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилбензилкарбинол (I). Бензилнатрий получался по методике Нобиса и Мурмейера [11] с той разницей, что нагревание фенилнатрия продолжалось 1 час вместо 2 час. В опыт взято 75 *мл* сухого, перегнанного над натрием, толуола, 4,6 *г* (0,2 *г*-атома) натрия, 4 капли олеиновой ки-

слоты и 11,2 *г* (0,1 *моль*) хлорбензола. К охлажденному до комнатной температуры раствору бензилнатрия в течение 20 мин. прикапывалось 7,7 г (0,073 моля) бензальдегида в 10 *мл* толуола, затем реакционная масса нагревалась час при 35—40° и оставлялась на ночь. После разложения реакционной смеси водой толуольный слой отделялся, дважды промывался водой, высушивался над сернокислым натрием. Остаток после отгонки растворителя закристаллизовывался при добавлении к нему петролейного эфира. Выделено 10,3 *г* (выход 71,3% от теорет.) фенилбензилкарбинола с т. пл. 58—61°. После кристаллизации из петролейного эфира вещество имело т. пл. 64—66°. По литературным данным [12] т. пл. 67°.

1,4-Дифенилбутен-3-ол-2 (II). К раствору бензилнатрия, полученному, как и в предыдущем опыте, из 11,2 *г* (0,1 *моль*) хлорбензола, 4,6 *г* натрия и 75 *мл* толуола, медленно прибавлялся раствор 10,5 *г* (0,08 *моль*) коричного альдегида в 10 *мл* толуола. Затем реакционная масса нагревалась час при 35—40° и оставлялась на ночь. После разложения водой и соответствующей обработки получено 15,6 *г* темного масла. При фракционировании 11,2 *г* этого масла выделена фракция с т. кип. 190—225° (7,5 *мм*) в количестве 5,4 *г*, которая частично закристаллизовалась. Кристаллический 1,4-дифенилбутен-3-ол-2 отделялся (2,1 *г*, т. пл. 59—62°); после кристаллизации из этилового спирта вещество представляет собой бесцветные иглы с т. пл. 65—66°

Найдено %: C 85,85; H 7,29
$C_{16}H_{16}O$. Вычислено %: C 85,67; H 7,20

1,4-Дифенилбутадиен-1,3 (III). Раствор 1 *г* фракции с т. кип. 190—225° (7,5 *мм*) в 5 *мл* этилового спирта и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятился 30 мин. Осадок отфильтровывался и 3 раза промывался этиловым спиртом. Получено 0,5 *г* 1,4-дифенилбутадиена-1,3 с т. пл. 152—153°. По литературным данным [13]: т. пл. 152,5—153,5°.

2,5-Дифенилпентадиен-2,4 (IV). К раствору бензилнатрия, полученному, как описано выше, из 9,8 *г* (0,09 *моль*) хлорбензола, 4,03 *г* натрия и 75 *мл* толуола, прибавлялся раствор 10,2 *г* (0,07 *моль*) β-метилкоричного альдегида в 10 *мл* толуола. После нагревания в течение часа при 35—40° смесь оставлялась на ночь и на следующий день подвергалась обычной обработке. После отгонки растворителя получено 14,2 *г* темного масла, которое фракционировалось в вакууме. Получена фракция с т. кип. 175—195° в количестве 5,9 *г*. При дегидратации 1 *г* этой фракции в описанных выше условиях получено 0,4 *г* белого кристаллического осадка с т. пл. 83—90°. После хроматографирования на окиси алюминия и двух кристаллизаций из спирта 2,5-дифенилпентадиен-2,4 имел т. пл. 98—99°

Найдено %: C 92,65; H 7,19
$C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32

2-Метил-1,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2 (V). К раствору безилнатрия, полученному из 11,2 *г* (0,1 *моль*) хлорбензола, 4,6 *г* натрия и 75 *мл* толуола, в течение 40 мин. прикапывался раствор 10,3 *г* (0,06 *г*) циннамилиденацетона в 50 *мл* толуола. Смесь выдерживалась 1 час при 35—40° и оставлялась на ночь. После обычной обработки и отгонки растворителя остаток дважды фракционировался в вакууме. Получено 5,1 *г* вещества с т. кип. 202—205° (5 *мм*) в виде светло-желтого вязкого масла, представляющего собой 2-метил-1,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2

Найдено %: C 86,10; H 7,82
$C_{19}H_{20}O$. Вычислено %: C 86,33; H 7,62

2-Метил-1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (VI). Раствор 3 *г* 2-метил-1,6-дифенилгексадиена-3,5-ола-2 в 7 *мл* ацетилхлорида кипятился в течение 2 час. После отгонки ацетилхлорида остаток кристаллизовался из смеси

бензола с этиловым спиртом и хроматографировался на окиси алюминия. Получено 0,65 *г* 2-метил-1,6-дифенилгексатриена-1,3,5 в виде блестящих бесцветных пластинок с т. пл. 116—117°. По литературным данным [4]: т. пл. 115—116°.

2,3-Диметил-1,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2 (VII). К раствору бензилнатрия, полученному из 11,2 *г* (0,1 *моль*) хлорбензола, 4,6 *г* натрия и 75 *мл* толуола, прибавлялся раствор 14,8 *г* (0,08 *моль*) 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2 в 50 *мл* толуола. По окончании прибавления кетона реакционная смесь размешивалась один час при 35—40° и оставлялась на ночь. После обычной обработки выделено 23,6 *г* темного масла. При разгонке 8,6 *г* этого масла получено вещество с т. кип. 216—218° (4 *мм*) в количестве 4,3 *г* (выход 53% от теорет.), представляющего собой 2,3-диметил-1,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2.

Найдено %: C 86,40; H 8,00
$C_{22}H_{20}O$. Вычислено %: C 86,28; H 7,97

2,3-Диметил-1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 (VIII). К раствору 11,3 *г* сырого карбинола (VII) в 20 *мл* этилового спирта прибавлялся 1 *мл* концентрированной соляной кислоты, и смесь оставлялась на ночь. На следующий день отфильтровывался желтоватый кристаллический осадок 5,1 *г* с т. пл. 125—128°; (выход 51,4% от теорет.). После хроматографирования на окиси алюминия и последующей кристаллизации из бензола, а затем из этилового спирта 2,3-диметил-1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 был получен в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 130—131°. Вещество обладает яркой люминесценцией в твердом состоянии и слабо люминесцирует в бензольном растворе

Найдено %: C 92,19; H 7,74
$C_{20}H_{20}$. Вычислено %: C 92,26; H 7,74

1-Фенил-3-бензил-4-бензоилбутен-1 (IX). К раствору бензиллития, полученному из 11,2 *г* (0,1 *моль*) хлорбензола и 4,6 *г* натрия и 75 *мл* толуола, прибавлялся раствор 18,7 *г* (0,08 *моль*) циннамилиденацетофенона в 160 *мл* толуола, после чего смесь выдерживалась час при 35—40° и оставлялась на ночь. После обычной обработки получено 24,1 *г* вязкого масла, из которого при растирании со смесью бензола и петролейного эфира выделено 4,6 *г* кетона (IX) с т. пл. 115—121°. После разгонки в вакууме маточного раствора выделено еще 4,25 *г* того же вещества с т. пл. 119—123°. Выход 8,85 *г*, или 35,1% от теорет. После кристаллизации из этилового спирта, а затем из ледяной уксусной кислоты кетон имел т. пл. 126—127°. По литературным данным [5]: т. пл. 125°.

1,5-Дифенил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 (X). К охлажденному раствору α-пиколиллития, полученному из 9 *г* (0,096 *моль*) α-пиколина и эквивалентного количества фениллития, в течение 2 час. прибавлялся эфирный раствор 18,3 *г* (0,09 *моль*) циннамилиденацетофенона. На следующий день реакционная масса разлагалась водой. После обычной обработки и отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 24,8 *г* вещества с т. пл. 105—109°. После кристаллизации из этилового спирта 1,5-дифенил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ол-5 представлял собой бледно-желтые кристаллы с т. пл. 113—115°; выход 16,1 *г*, или 54,7% от теорет.

Найдено %: C 84,32; H 6,37; N 4,53
$C_{23}H_{21}ON$. Вычислено %: C 84,40; H 6,42; N 4,28

1,5-Дифенил-6-(2-пиридил)гексатриен-1,3,5 (XI). В охлажденный ледяной водой эфирный раствор 0,5 *г* 1,5-дифенил-6-(2-пиридил)гексадиен-1,3-ола-5 пропускался ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока осадок соли не затвердел. Затем осадок отфильтровывался, нейтрализовался аммиаком, промывался водой и высушивался. Получено 0,46 *г* вещества с т. пл. 112—116°. После кристаллизации из этилового спирта

1,5-дифенил-6-(2-пиридил) гексатриен-1,3,5 выделен в виде мелких бледно-желтых кристаллов с т. пл. 120—121,5°; выход 0,32 *г*, или 68% от теорет. После хроматографирования на окиси алюминия вещество плавится при 122—123°

Найдено %: C 89,34; H 6,28
$C_{23}H_{19}N$. Вычислено %: C 89,33; H 6,15

1,3-Дифенилбутен-1-ол-3 (XII). К эфирному раствору фениллития полученному из 15,7 *г* (0,1 моля) бромбензола, 1,5 *мл* лития и 80 *мл* эфира, в течение 50 мин. прибавлялся раствор 13,14 *г* (0,09 *моль*) бензальацетона в 20 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь перемешивалась 30 мин. при комнатной температуре и разлагалась водой. После отгонки растворителя и фракционированной перегонки остатка (19 *г*) были собраны две основные фракции: фракция I с т. кип. 167—171° (3 *мм*); 13,75 *г* и фракция II с т. кип. 171—203° (3 *мм*); 2,84 *г*. Фракция I при добавлении петролейного эфира закристаллизовывалась. Получено 13 *г* вещества с т. пл. 46—54°; выход 64,7%. После кристаллизаций из петролейного эфира 1,3-дифенилбутен-1-ол-3 получен в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 58—58,5° [14]

Найдено %: C 85,69; H 7,18
$C_{16}H_{16}O$. Вычислено %: C 85,68; H 7,19

Димеры 1,3-дифенилбутадиена-1,3. Раствор 2 *г* 1,3-дифинилбутен-1-ола-3 в 20 *мл* этилового спирта и 2,5 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты кипятился в течение 2 час., а затем медленно охлаждался до комнатной температуры. Осадок отфильтровывался, промывался спиртом и высушивался в вакуум-эксикаторе (1,66 *г*, т. пл. 59—126°; выход смеси димеров 90,3% от теорет.). При кристаллизации 1,6 *г* смеси с т. пл. 59—126° из этилового спирта выделено 0,34 *г* белого кристаллического вещества с т. пл. 144—146°. После дополнительной кристаллизации из смеси этилацетата и этилового спирта получен димер 1,3-дифенилбутадиена с т. пл. 146,5—147,5° (XIV)

Найдено %: C 93,06; H 6,92; Найдено *M* 394,2
$C_{32}H_{28}$. Вычислено %: C 93,16; H 6,84; Вычислено *M* 412,6

Из основного маточного раствора были выделены две фракции: первая с т. пл. 61—71° (0,42 *г*) и вторая с т. пл. 124—137° (0,24 *г*). При кристаллизации фракции I из этилового спирта получен димер 1,3-дифенилбутадиена-1,3 с т. пл. 60—64° (XV)

Найдено %: C 92,82; H 6,86 Найдено *M* 410,6
$C_{32}H_{28}$. Вычислено %: C 93,16; H 6,84 Вычислено *M* 412,6

При кристаллизации фракции II из смеси этилового спирта и ацетона выделен димер 1,3-дифенилбутадиена-1,3 с т. пл. 135—136° (XVI)

Найдено %: C 93,01; H 6,84; Найдено *M* 401,4
$C_{32}H_{28}$. Вычислено %: C 93,16; H 6,84; Вычислено *M* 412,6

Смешанная проба веществ с т. пл. 146,5—147,5 и 135—136° плавилась при 116—127,5°.

При кипячении 1,2 *г* 1,3-дифенилбутен-1-ола-3 с т. кип. 173—203° (3 *мм*) с 10 *мл* 5%-ного раствора хлористого водорода в этиловом спирте получено 0,76 *г* бесцветного осадка с т. пл. 116—124°, при кристаллизации которого из этилацетата выделен димер 1,3-диметилбутадиена-1,3 с т. пл. 135—136°.

1,5-Дифенилгексадиен-1,3-ол-5 (XIII). К эфирному раствору фениллития, полученному из 15,7 *г* (0,1 *моль*) бромбензола и 1,5 *г* лития и 100 *мл* эфира, в течение 50 мин. прибавлялся эфирный раствор 15,5 *г* (0,09 *моль*) циннамилиденацетона. Реакционная масса кипятилась 3 часа и на следующий день разлагалась водой. Получено 22,7 *г* темного, вязкого масла. При

фракционированной перегонке 15,8 *г* этого масла выделено 10,1 *г* светло-желтой жидкости с т. кип. 213—221° (6 *мм*); выход 64% от теорет. После повторной разгонки 1,5-дифенилгексадиен-1,3-ол-5 выделен в виде светло-желтого масла с т. кип. 200—200,5° (4 *мм*)

Найдено %: C 86,54; H 7,33
$C_{18}H_{18}O$. Вычислено %: C 86,36; H 7,25

Димер-1,5 дифенилгексатриена-1,3,5 (XVII). Раствор 2,25 *г* 1,5-дифенилгексатриен-1,3-ола-5 в 100 *мл* этилового спирта и 10 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты кипятился 3 часа. По охлаждении раствора до комнатной температуры выделено 1,9 *г* желтого кристаллического осадка с т. пл. 54—69°. После нескольких кристаллизаций из этилового спирта и смеси спирта с этилацетатом получен в недостаточно чистом виде димер 1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 67—71°

Найдено %: C 92,17; H 6,74; Найдено *M* 418
$C_{36}H_{32}$. Вычислено %: C 93,06; H 6,94 Вычислено *M* 464

1,1,4-Трифенил-3-метилбутадиен-1,3 (XVIII). К реактиву Гриньяра, полученному из 15 *г* (0,058 *моль*) бромдифенилэтилена, 2,3 *г* магния и 60 *мл* абсолютного эфира, прибавлялся раствор 5,2 *г* (0,038 *моль*) бромацетона в 20 *мл* эфира. Осадок алкоголята бромгидрина отфильтровывался, высушивался в токе азота (выход 14,1 *г*, или 94% от теорет.) и медленно прибавлялся к эфирному раствору фениллития, приготовленному из 7 *г* (0,045 *моль*) бромбензола, 0,63 *г* лития и 40 *мл* абсолютного эфира. Реакционная масса кипятилась 7 час. при 35—40° (в запаянной ампуле) и разлагалась разбавленной серной кислотой. После отгонки растворителя и перегонки остатка (9,6 *г*) получено 4,9 *г* светло-желтого вязкого масла с т. кип. 220—224 (2,5 *мм*), из которого при добавлении метилового спирта выделено 0,5 *г* слегка желтого кристаллического осадка с т. пл. 120—122°. После хроматографирования на окиси алюминия и кристаллизации из этилового спирта 1,1,4-трифенил-3-метилбутадиен-1,3 получен в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 124—125,5°

Найдено %: C 93,28: H 6,74
$C_{23}H_{20}$. Вычислено %: C 93,19; H 6,81

1,1,4-Трифенилбутадиен-1,3 (XIX). К раствору дифенилэтиленмагнийбромида, полученному из 12,95 *г* (0,05 *моль*) дифенилбромэтилена, 2,4 *г* магния и 90 *мл* абсолютного эфира, прикапывался раствор 6 *г* (0,05 *моль*) фенилуксусного альдегида в 25 *мл* абсолютного эфира, затем раствор кипятился 1,5 часа и оставлялся на ночь. После разложения реакционной массы хлористым аммонием и отгонки эфира остаток (9,12 *г*) перегонялся в вакууме. Из фракции, перегоняющейся при 200—234° (3 *мм*; 5,48 *г*), выделено 3,82 *г* кристаллического осадка с т. пл. 85—95°, который после кристаллизации из этилового спирта имел т. пл. 94—96°; выход 2,8 *г*, или 39,4% от теорет. После хроматографирования на окиси алюминия и последующей кристаллизации из этилового спирта 1,1,4-трифенилбутадиен-1,3 получен в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 101—102°.

ВЫВОДЫ

1. Бензилнатрий присоединяется в положение-1,2 к коричному и β-метилкоричному альдегидам, а также к таким ненасыщенным кетонам, у которых рядом с карбонильной группой расположена метильная группа. Присоединение же бензилнатрия к циннамилиденацетофенону протекает в положение-1,4, в то время как тот же кетон реагирует с α-пиколиллитием в положении-1,2.

2. Фениллитий реагирует с бензальацетоном и циннамилиденацетоно[м] с образованием карбинолов, при дегидратации которых образуются ди[-] меры соответствующих углеводородов.

3. Синтезированы новые представители полиеновых соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1079.
2. Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1448.
3. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2046 (1941).
4. H. Bower, Ber. 38, 688 (1905).
5. E. P. Kohler Ber. 38, 1203 (1905).
6. E. Bergman, J. Chem. Soc. 1935, 1359.
7. В. И. Исагулянц и Г. Т. Есаян, Докл. АН СССР 76, 531 (1951).
8. G. S. Whitby, W. Gallay, Canad. J. Research. 6, 280 (1932).
9. H. Staudinger, Ber. 42, 4258 (1909).
10. F. Bergman, S. Israelashvili, D. Gohlies, J. Chem. Soc. 1952 2522.
11. J. K. Nobis, L. F. Moormeier, Industr. and Engng. Chem. 539 (1954)
12. W. Gerrard, J. Kenyon, J. Chem. Soc. 1928, 2564.
13. R. Kuhn, A. Winterstein, Helv. chim. acta 11, 103 (1928).
14. A. C. Cope, E. L. Wick, F. S. Fawcett, J. Amer. Chem. Soc. 76, 615[6] (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ПОВАРОВ

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАРИЛПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В предыдущем сообщении [1] нами был описан новый метод получения рилированных полиеновых углеводородов, основанный на использовании родуктов конденсации ацеталя бензальдегида с винилэтиловым эфиром 2]. Были получены диарилполиеновые углеводороды типа $C_6H_5(CH{=}CH)_n$-C_6H_5, где $n=2-5$. Наряду с подобными симметричными соединениями разработанный нами метод позволяет получать и несимметричные соединения с различными арильными радикалами на концах полиеновой цепи, типа $Ar(CH{=}CH)_nA'$. В литературе углеводороды этого ряда представлены лишь немногими производными бутадиена-1,3. Несимметричные ,4-производные бутадиена-1,3 получались по следующей общей схеме 3—5]:

$$Ar-CH_2-COOH + Ar'-CH=CH-CHO \rightarrow$$
$$\rightarrow Ar-CH-CH-CH=CH-Ar'$$

С выходами от 18 до 46% этим путем были получены 1-[нафтил-1- и -2))-4-фенилбутадиен-1,3; 1-(нафтил-1)-4-(нафтил-2)-бутадиен-1,3; 1-(фенантрил-9)-4-фенилбутадиен-1,3. В этих же работах были получены 1,4-производные бутадиена-1,3, содержащие заместители в одном или в обоих рильных радикалах. Конденсацией хлористого 4-фенилфенилдиазония циннамилиденуксусной кислотой был получен 1-(дифенил-4)-4-фенилбутадиен-1,3 (выход 20%) [6].

Из других несимметричных производных бутадиена-1,3, а также гексатриена-1,3,5 и октатетраена-1,3,5,7 можно указать на (тиенил-2)-фенилпроизводные [7] и (бифенилен-4)-фенилпроизводные [8]. Первые получались конденсацией непредельных жирноароматических кислот и тиенил-2-альдегидов, вторые — при конденсации непредельных жирноароматических альдегидов с флуореном.

В настоящей работе нами описывается синтез ряда фенил-n-толилполиеновых углеводородов, получавшихся по следующей общей схеме:

$$C_6H_5-(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2)_n-CH(OC_2H_5)_2 + CH_3-C_6H_4-CH_2MgCl \rightarrow \quad (I)$$

$$\rightarrow C_6H_5-(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2)_n-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH}-CH_2-C_6H_4-CH_3 \rightarrow \quad (II)$$

$$\rightarrow C_6H_5-(CH=CH)_{n+1}-C_6H_4-CH_3 \quad (III)$$

Конденсация этоксиацеталей (I) с магнийпроизводным α-хлор-*n*-ксилола осуществлялась путем смещения реагентов и нагревания реакционной смеси после отгонки эфира при температуре 110—120°. Выходы фенил-*n*-толилполиэтоксиалканов составляли 30—35%. Так как реакция протекала в жестких условиях, то наряду с (II) образовывались и продукты их частичной деалкоголизации, что затрудняло выделение этих соединений в чистом виде. По этой причине 1,3,5,7-тетраэтокси-1-фенил-8-*n*-толилоктан (II) [1—3] вообще не был выделен, и последующей деалкоголизации подвергалась непосредственно фракция, содержавшая смесь его с продуктами, уже частично потерявшими спирт. Отщепление спирта от (II) осуществлялось кипячением с водно-спиртовым раствором бромистого водорода. Выходы фенил-*n*-толилполиенов (III) составляли от 40 до 66%.

Полученные фенил-*n*-толилполиены представляют собой кристаллические вещества с температурами плавления, близкими к температурам плавления соответствующих дифенилполиеновых углеводородов. 1-Фенил-4-*n*-толилбутадиен-1,3 [(III) $n=1$] имеет температуру плавления более высокую, чем 1,4-дифенилбутадиен-1,3, а остальные соединения более низкую, чем их дифенильные аналоги. 1-Фенил-4-*n*-толилбутадиен-1,3 [(III) $n=1$] обладает флуоресценцией как в кристаллическом виде, так и в растворах. В отличие от 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5, который флуоресцирует лишь в растворах, 1-фенил-6-*n*-толилгексатриен-1,3,5 [(III) $n=2$] флуоресцирует и в растворах и в твердом виде. 1-Фенил-8-*n*-толилоктатетраен-1,3,5,7 обладает в растворах зеленой флуоресценцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,3-Диэтокси-1-фенил-4-*n*-толилбутан [(II) $n=1$]. К эфирному раствору α-*n*-ксилилмагнийхлорида, приготовленному из 28 *г* (0,2 *моль*) α-хлор-*n*-ксилола, 4,8 *г* (0,2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 38 *г* (0,15 *моль*) 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана [(I) $n=1$]. Реакционная масса кипятилась с перемешиванием в течение 4 час., причем наблюдалось образование осадка. Эфир отгонялся на глицериновой бане, и при температуре 100—110° смесь выдерживалась 2 часа, в результате чего она загустела. По охлаждении до комнатной температуры реакционная масса разбавлялась 150 *мл* эфира и разлагалась 5%-ной HCl. Эфирный слой отделялся, промывался 2%-ным раствором Na_2CO_3 и водой, сушился над плавленым K_2CO_3 в течение суток и разгонялся. Из продуктов реакции выделялась фракция с т. кип. 145—150° (2 *мм*), из которой при повторной перегонке получен в количестве 16 *г* (выход 34,2%) 1,3-диэтокси-1-фенил-4-*n*-толилбутан с т. кип. 148—150° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9916; n_D^{20} 1,5303; найдено *MR* 97,36; вычислено *MR* 94,66

Найдено %: C 81,06; 81,26; H 8,60; 8,43
$C_{21}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 80,73; H 9,03

1-Фенил-4-*n*-толилбутадиен-1,3 [(III) $n=1$]. 3,75 *г* 1,3-диэтокси-1-фенил-4-*n*-толилбутана растворялись в смеси 10 *мл* спирта и 25 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты. Раствор кипятился в течение 3 час., затем охлаждался до комнатной температуры, и выпавшие кристаллы отфильтровывались. Фильтрат подвергался дальнейшему кипячению с периодическим отфильтровыванием выделяющихся кристаллов до прекращения их дальнейшего образования. Кристаллы промывались на фильтре небольшим количеством холодного спирта. В результате было получено 1,75 *г* (выход 66,3%) 1-фенил-4-*n*-толилбутадиена-1,3, который после перекристаллизации из уксусной кислоты имел т. пл. 157—157,5° и представлял собой белые пластинки.

Найдено %: C 92,76; 92,59; H 7,47; 7,37
$C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32

1,3,5-Триэтокси-1-фенил-6-*п*-толилгексан [(II) $n=2$]. К эфирному раствору α-*п*-ксилилмагнийхлорида, полученному из 28 *г* (0,2 *моль*) α-хлор-*п*-ксилола, 4,8 *г* (0,2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 47 *г* (0,15 *моль*) 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентана [(I) $n=2$]. Смесь кипятилась 6 час., после чего эфир отгонялся на глицериновой бане и реакционная масса нагревалась при 110—120° в течение 2 час. Когда смесь загустела, температура была поднята до 160°, и нагревание при этой температуре продолжалось в течение 30 мин. По охлаждении до комнатной температуры к реакционной смеси добавлялось 150 *мл* эфира, и смесь разлагалась 5%-ной соляной кислотой. Эфирный слой обрабатывался так же, как указано при получении 1,3-диэтокси-1-фенил-4-*п*-толилбутана. При разгонке продукта в вакууме была выделена фракция с т. кип. 178—190° (2,5 *мм*), из которой при повторной перегонке получено 18 *г* (выход 31%) 1,3,5-триэтокси-1-фенил-4-*п*-толилгексана с т. кип. 188—189° (2,5 *мм*); d_4^{20} 0,9881; n_D^{20} 1, 5172; найдено *MR* 117,76; вычислено *MR* 115,37

Найдено %: C 78,96; 78,97; H 9,31; 9,26
$C_{25}H_{36}O_3$. Вычислено %: C 78,09; H 9,44

1-Фенил-6-*п*-толилгексатриен-1,3, 5 [(III) $n=2$]. 5,1 *г* 1,3,5-триэтокси-1-фенил-4-*п*-толилгексана растворялись в смеси 150 *мл* спирта и 60 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты и кипятились с обратным холодильником. Через каждые 3—4 часа кипячение прекращалось, реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры и выделившиеся кристаллы отфильтровывались. Кристаллы промывались на фильтре небольшим количеством холодного ацетона. В результате было получено 1,52 *г* 1-фенил-4-*п*-толилгексатриена-1,3,5, который после перекристаллизации из хлороформа представлял собой светло-желтые пластинчатые кристаллы с т. пл. 193,5—195°, имевшие в ультрафиолетовом свете желтое свечение. После хроматографии на окиси алюминия из смеси бензола и петролейного эфира (1 : 1) и последующей перекристаллизации из бензола углеводород получен в виде бледно-желтых кристаллов с т. пл. 195—196°, слабо флуоресцирующих в ультрафиолете голубым светом. В растворах 1-фенил-4-*п*-толилгексатриен-1,3,5 обладает яркой голубой флуоресценцией

Найдено %: C 92,67; 92,66; H 7,51; 7,45
$C_{19}H_{18}$. Вычислено %: C 92,74; H 7,26

1-Фенил-8-*п*-толилоктатетраен-1,3,5,7 [(III) $n=3$]. К эфирному раствору α-*п*-ксилилмагнийхлорида, полученному из 14 *г* (0,1 *моль*) α-хлор-*п*-ксилола, 2,4 *г* (0,1 *г*-атома) магния и 100 *мл* эфира, прибавлялось 20 *г* (0,05 *моль*) 1,1,3,5,7-пентаэтокси-7-фенилгептана [(I) $n=3$]. Эфир отгонялся на глицериновой бане. По достижении температуры в бане 130° произошла бурная реакция, сопровождавшаяся выделением тепла, в результате которой смесь затвердела. По охлаждении до комнатной температуры к реакционной смеси добавлялось 150 *мл* эфира и производилось разложение 5%-ной соляной кислотой. Эфирный слой обрабатывался обычным способом. После отгонки эфира продукт фракционировался в вакууме. Выделялась фракция с т. кип. 203—210° (2 *мм*), которая была получена в количестве 9 *г* (выход 39,4%, считая на 1,3,5,7-тетраэтокси-1-фенил-4-*п*-толилоктан).

2 *г* фракции с т. кип. 203—210° (2 *мм*) растворялись в смеси 70 *мл* спирта и 30 *мл* 45%-ной бромистоводородной кислоты, и раствор нагревался до кипячения в течение 3 час. После охлаждения до комнатной температуры и отделения выделившихся кристаллов нагревание было продолжено с периодическим отфильтровыванием кристаллов до прекращения их выделения. После промывки на фильтре небольшим количеством холодного ацетона было получено 0,47 *г* (выход 39,5%) 1-фенил-4-*п*-толилоктатетраена-1,3,5,7, который после перекристаллизации из уксусной

кислоты представлял собой зеленовато-желтые пластинчатые кристаллы с т. пл. 222—223°

Найдено %: C 92,56; 92,31; H 7,41; 7,39
$C_{21}H_{20}$. Вычислено %: C 92,60; H 7,40

ВЫВОДЫ

1. При реакции магнийпроизводного α-хлор-*n*-ксилола с фенилполиэтоксиалканами $C_6H_5-[CH(OC_2H_5)-CH_2]_n-CH(OC_2H_5)_2$ образуются фенил-*n*-толилполиэтоксиалканы

$$C_6H_5-[CH(OC_2H_5)-CH_2)]_{n+1}-C_6H_4-CH_3-n$$

2. Последние действием водно-спиртового раствора бромистого водорода превращаются в фенил-*n*-толилполиеновые углеводороды $C_6H_5-(CH{=}CH)_{n+1}-C_6H_4-CH_3-n$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 314.
2. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1239.
3. F. Friedmann, W. E. Van Heyningen, J. Prakt. Chem 146, 163 (1936).
4. S. Israelashvili, J. Gottlieb, M. Ymbert, A. Habas, J. Organ. Chem. 16, 1519 (1951).
5. J. Hirshberg, E. Bergmann, F. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5120 (1950).
6. F. Bergmann, L. Weizmann, J. Organ. Chem. 9, 415 (1944).
7. H. Keskin, C. D. Mason, F. F. Nord, J. Organ. Chem. 16, 1333 (1951).
8. R. Kuhn, A. Winterstein, Helv. chim. acta, 11. 87 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Т. В. ШЕРЕМЕТЕВА и Г. Н. ЛАРИНА

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1

Непредельные гетероциклические азотсодержащие соединения в последние годы приобретают практическое значение как мономеры зооциты и инсектофунгисиды. В связи с этим нам представилось интересным синтезировать, изучить и сопоставить свойства имидов малеиновой (I), итаконовой (II) и цитраконовой (III) кислот, а также их арил- и алкилпроизводных

$$\begin{array}{c} CH{=}CH \\ | \qquad | \\ O{=}C \quad C{=}O \\ \diagdown \; \diagup \\ NR \end{array} \; (I) \qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C {-\!-} CH_2 \\ | \qquad | \\ O{=}C \quad C{=}O \\ \diagdown \; \diagup \\ NR \end{array} \; (II) \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C {=\!=} CH \\ | \qquad | \\ O{=}C \quad C{=}O \\ \diagdown \; \diagup \\ NR \end{array} \; (III)$$

(R = H, алкил или арил).

В литературе имеется сравнительно мало сведений о синтезе незамещенных имидов этих кислот. Для имида малеиновой кислоты даны следующие способы: в 1904 г. Планшер и Каттодори впервые получили малеинимид с выходом до 10% от теорет. путем окисления пиррола хромовой кислотой [1]. В 1936 г. Брильянтс и Юнен [2] описывают получение малеинимида при взаимодействии диамида малеиновой кислоты с пятиокисью фосфора (выход не сообщается). В 1950 г. появляются патентные сообщения Прилла [3] и Тонея [4] об использовании реакции Дильса Альдера для получения малеинимида. Наиболее подробно освещен этот путь Берсоном и Швидлером [5] в 1953 г. По их описанию малеинимид получается из малеинового ангидрида с выходом 55%. Реакция протекает по следующей схеме.

$$\begin{array}{l} CH{-}C{=}O \\ \| \qquad \rangle O \\ CH{-}C{=}O \end{array} + \begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \qquad \rangle O \\ CH{=}CH \end{array} \rightarrow \text{аддукт (фуран–малеиновый ангидрид)} \xrightarrow{Br_2} \text{дибромаддукт} \xrightarrow{NH_3}$$

$$\text{дибромимид} \xrightarrow{Zn} \text{аддукт-имид} \xrightarrow{190^\circ} \begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \qquad \rangle O \\ CH{=}CH \end{array} + \begin{array}{l} CH{-}C{=}O \\ \| \qquad \rangle NH \\ CH{-}C{=}O \end{array}$$

В 1851 г. Готлиб [6] сообщает о получении цитраконимида при пиролизе аммонийной соли цитраконовой кислоты. Выхода, физических кон-

стант и молекулярного веса автор не приводит, но отмечает, что реакци
сопровождается большим осмолом, значительно возрастающим при темпе
ратуре пиролиза, превышающей 210°. Цитраконимид Готлиб характери
зует как твердый аморфный продукт, переходящий в кипящей воде в вяз
кое масло, застывающее при охлаждении. Данные элементарного анализ
отвечают формуле цитраконимида. В 1904 г. Планшер и Коттодори описы
вают цитраконимид, полученный окислением метилпиррола, как кристал
лический продукт с т. пл. 109° и выходом 10% от теорет. В 1936 г. Бриль
янтс и Юнен при действии пятихлористого фосфора на диамид цитраконо
вой кислоты получили кристаллы цитраконимида с т. пл. 109° (выхо
не указывается). Так же кристаллический цитраконимид с той же т. пл
109° получен в 1940 г. Протопопеску и Станковицы [7] при действии азо
тистой кислоты на цитраконилсемикарбазит.

Сопоставляя все эти данные, следует предположить, что Готлибом был
получен не цитраконимид, а полимер итаконимида, так как при пиролиз
аммонийной соли цитраконовой кислоты, представляющей собой смес
средней и кислой соли, образование имида сопровождается выделением
воды и аммиака. Щелочная среда, как это показано Фиттигом [14
в 1899 г., способствует изомеризации производных цитраконовой кис
лоты в производные итаконовой кислоты. Итаконимид, как все произ
водные итаконовой кислоты, должен быть склонен к гомополимериза
ции.

В 1937 г. Вольф [8] сообщает, что при попытках получить итаконнитри
дегидратацией итакондиамида пятихлористым фосфором или пятиокись
фосфора им получен итаконимид (с выходом 5% от теорет.), кристалличе
ское вещество с т. пл. 103°. Доказательства строения, т. е. положени
двойной связи, автор не дает. Так как дегидратация проводилась кислым
агентами, что способствует изомеризации в цитраконовые производные
есть основание полагать, что Вольф ошибочно принял за итакони
цитраконимид, температура плавления которого несколько понижен
увлажнением или другими примесями.

Синтезы арилзамещенных имидов малеиновой и цитраконовой кисло
протекают значительно легче и с большими выходами. Получение этих про
изводных еще в прошлом столетии осуществлено Готлибом, Аншютцем [10]
Пиюти [12], а в последнее десятилетие запатентовано в Америке [13]. Фенил
малеинимид получается двумя путями: 1) сухой перегонкой яблочнокисло
анилина и 2) дегидратацией монофенилмоноамида, полученного из малеи
нового ангидрида и анилина. Цитраконфенилимид получается только вто
рым путем. Для получения арилимидов итаконовой кислоты такой пут
не пригоден, так как Пауташ с сотрудниками [9] показали, что при дей
ствии ариламинов на итаконовый ангидрид одновременно с образование
амидной группы раскрывается двойная связь, в результате чего образуетс
циклический лактам. Алкилмалеинимиды были синтезированы Пиют
[12] в 1896 г. по той же схеме, что и арилзамещенные: ангидрид→алкилами
докислота→алкилимид. N-алкилимиды цитраконовой кислоты в литерату
ре не описаны.

Трудность синтеза и выделение в чистом виде имидов названных вы
кислот обуславливается следующими причинами: 1) легкостью изомер
зации этой группы кислот и их производных: малеиновая ⇄ фумарова
итаконовая ⇄ цитраконовая ⇄ мезаконовая; 2) хорошей растворимость
имидов как в воде, так и во многих органических растворителях; 3) скло
ностью к полимеризации при высоких температурах; 4) способностью мн
гих имидов возгоняться. Мы поставили своей целью разработать способ
синтеза, протекающие в условиях возможно низких температур и в не
тральной среде.

Первыми объектами нашего исследования были избраны алкилимид
цитраконовой кислоты. Синтез алкилцитраконимидов осуществлял

Таблица 1

Синтез N-алкилзамещенных моноамидов цитраконовой кислоты

№ по пор.	Наименование и формула моноамида	Количество взятых в реакцию продуктов в г (в молях)		Выход амидокислоты		Т. пл. в °C	Элементарный состав в %			
		ангидрид	амин	в г (в молях)	в %			C	H	N
1	N-Метиламидоцитраконовая кислота $C_6H_9NO_3$	56 (0,5)	15,5 (0,5)	51,3 (0,41)	72	126—127	Вычислено Найдено	50,35 50,41	6,30 6,38	9,79 9,69
2	N-Этиламидоцитраконовая кислота $C_7H_{11}NO_3$	33,3 (0,297)	13 (0,288)	32 (0,204)	70,6	124	Вычислено Найдено	53,50 53,79	7,0 7,1	8,91 8,80
3	N-Изопропиламидоцитраконовая кислота $C_8H_{13}NO_3$	15,6 (0,14)	8,3 (0,14)	16,2 (0,0947)	67,2	118,5—119	Вычислено Найдено	56,20 56,60	7,60 7,93	8,18 8,12
4	N-Бутиламидоцитраконовая кислота $C_9H_{15}NO_3$	22,4 (0,2)	14,6 (0,2)	32,7 (0,178)	88,4	113,5	Вычислено Найдено	58,34 58,25	8,16 8,22	7,56 7,45
5	N-Изобутиламидоцитраконовая кислота $C_9H_{15}NO_3$	14,5 (0,13)	9,4 (0,13)	15,6 (0,0843)	65,5	118,5—119,5	Вычислено Найдено	58,34 57,90	8,16 8,28	7,56 7,35
6	N-Октиламидоцитраконовая кислота $C_{13}H_{23}NO_3$	11,2 (0,1)	12,9 (0,1)	22 (0,0913)	91,3	106—107	Вычислено Найдено	64,73 64,93	9,58 9,77	5,80 5,89
7	N-Циклогексиламидоцитраконовая кислота $C_{11}H_{17}NO_3$	6,25 (0,057)	5,6 (0,058)	8,8 (0,042)	73,2	134,5—135	Вычислено Найдено	62,55 63,08	8,05 8,18	6,63 6,48

Примечание. Все приведенные в таблице алкилмоноамиды цитраконовой кислоты хорошо растворимы в воде, в горячем метиловом и этиловом спирте и горячем ацетоне. Частично растворимы в горячем бензоле. Растворимость в бензоле увеличивается с возрастанием алкильного заместителя при азоте.

Таблица 2

Синтез N-алкилимидов цитраконовой кислоты

№ по пор.	Наименование полученного N-алкилцитраконимида	Количество		Выход в % от теорет.	Физические константы			Молекулярная рефракция		Молекулярный вес		Элементарный состав в %			
		исходной алкиламидокислоты в *г* (в молях)	полученного N-алкилимида в *г* (в молях)		т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	уд. вес	коэффициент преломления	вычислено	найдено	вычислено	найдено		C	H	N
1	N-метилцитраконимид	5,5 (0,0385)	3,33 (0,0267)	69,3	84—85 (10)	1,1529	1,4942	32,12	31,76	125	128	Вычислено	57,6	5,6	11,2
												Найдено	57,64	5,5	11,56
2	N-этилцитраконимид	19,2 (0,12)	10,6 (0,077)	64	86—88 (10)	1,0899	1,4840	39,75	39,45	139	133	Вычислено	60,43	6,48	10,07
												Найдено	60,46	6,48	10,01
3	N-изопропилцитраконимид	Вследствие механических потерь выход не может быть указан			95,5—96 (17)	Кристаллическое вещество с т. пл. 43—45°				153	146,5	Вычислено	62,74	7,19	9,15
												Найдено	62,96	6,91	8,79
4	N-бутилцитраконимид	19,2 (0,103)	9,55 (0,058)	57	106—108 (15)	1,0356	1,4788	45,99	45,74	167,1	166,2	Вычислено	64,63	7,84	8,38
												Найдено	64,61	8,19	7,89
5	N-октилцитраконимид	15 (0,0622)	10,5 (0,047)	75,7	160—163 (10)	0,9844	1,4740	63,8	63,47	223	215	Вычислено	69,96	9,42	6,28
												Найдено	69,85	9,60	6,68
6	N-циклогексилцитраконимид	8 (0,0344)	4 (0,0206)	59,8	157—158 (24)	Кристаллическое вещество с т. пл. 95—96°				193	185	Вычислено	68,70	7,77	7,25
												Найдено	68,95	8,03	7,22

в две стадии по аналогии с синтезом алкилмалеинимидов, описанным Пиюти:
1) получение алкилмоноамидов цитраконовой кислоты по схеме:

```
       CH3                            CH3
       |                              |
       C ══ CH   + RNH2 =             C ══ CH
       |    |                         |    |   O
  O =  C    C = O                O =  C    |  //
        \  /                          |    C
         O                           NHR    \
                                             OH
```

2) термическая дегидратация алкиламидокислот с образованием алкилимида по схеме

```
        CH3                                   CH3
        |                                     |
        C ═══════ CH                          C ═══════ CH
        |         |        —H2O               |         |
   O =  C         C = O   ──────>        O =  C         C = O
        |         |                            \       /
   R — N — H      OH                             N — R
```

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N-алкиламидокислот. 20—25%-ный раствор цитраконового ангидрида в сухом бензоле помещался в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, шарик которого погружен в реакционую смесь. Колба помещалась в баню с холодной водой. Реакция проводилась при постоянном перемешивании. Через капельную воронку вводился 10—12%-ный бензольный раствор амина с такой скоростью, чтобы температура реакции колебалась в пределах 10—12°. После прибавления эквимолекулярного количества амина смесь оставалась при комнатной температуре на 20—24 часа. Затем выпавшая в осадок алкиламидокислота отфильтровывалась, перекристаллизовывалась из ацетона или метилового спирта и просушивалась до постоянного веса и постоянной температуры плавления. Результаты опытов сведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, выходы алкиламидокислот колеблются в пределах 65—91% от теорет. Следует отметить, что если получение амидокислоты проводить при температуре, превышающей 12°, выходы падают, и продукт окрашивается в желтый цвет, очевидно, за счет протекания побочных реакций. Очистить амидокислоту от окрашенной примеси удается только многократной перекристаллизацией из спирта или ацетона.

Получение N-алкилимидов цитраконовой кислоты. Алкилимиды цитраконовой кислоты получались путем термической дегидратации алкиламидокислот в токе инертного газа. Исходная амидокислота помещалась в колбу Вюрца с двумя тубусами. Через один тубус вводилась трубка для инертного газа, через другой — термометр для измерения температуры в реакционной смеси. Колба соединялась с нисходящим холодильником Либиха и снабжалась вторым термометром для измерения температуры в парах. Нагревание производилось на закрытом колбонагревателе или масляной бане. При температуре реакционной смеси 130—135° начинала отгоняться вода. Температуру поднимали медленно таким образом, чтобы до 150° отогналось 75—80% рассчитанного количества воды. Остальные 20—25% воды удавалось отогнать только при постепенном подъеме температуры до 200°. После отгонки воды оставшийся в колбе алкилимид подвергался вакуумной разгонке. Результаты опытов сведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, выходы алкилимидов колеблются в пределах от 57 до 75%.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения алкилимидов цитраконовой кислоты из цитраконового ангидрида с выходом, колеблющимся в пределах 37—50% от теорет.

2. Получены и охарактеризованы не описанные ранее N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N-бутил-, N-изобутил-, N-октил- и N-циклогексил-моноамиды цитраконовой кислоты, а также N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N-бутил-, N-октил- и N-циклогексилимиды цитраконовой кислоты.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Plancher, F. Cattodori, Atti della Reale Acad. dei Lincei, B. I 490 (1904).
2. P. Brylants, J. Jennen, Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belg. 22, 1141 (1936).
3. E. J. Prill, Амер. пат. 2524136, 1950; Chem. Abstrs. 45, 1162 (1951).
4. P. O. Tawney, Амер. пат. 2524145, 1950; Chem. Abstrs. 45, 1162 (1951).
5. J. A. Berson, R. Swidler, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2835 (1954).
6. I. Gottlieb, Libigs. Ann. Chem. 77, 269 (1851).
7. L. Protopopescu, P. Stankovici, Soc. Chim. Sect. A. Bull. Chim. pura apl. [2] 2, 71 (1940).
8. O. Je-de-Wolf, Bull. Soc. chim. Belg. 46, 256 (1937).
9. P. L. Paytash, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1415 (1950).
10. R. Anschutz, Liebigs Ann. Chem. 239, 140 (1887).
11. F. Uhlig, Angew. Chemie 15, 435 (1954).
12. G. Piutti, Gazz. chim. ital. 126, 431 (1896).
13. N. E. Searle, Амер. пат. 2444536, 1948; Chem. Abstrs. 42, 7340 (1948).
14. R. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 304, 155 (1899).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

В. Ф. КУЧЕРОВ, Н. Я. ГРИГОРЬЕВА и И. Н НАЗАРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 24. ДИЕНОВЫЕ КОНДЕНСАЦИИ 1-АЦЕТОКСИБУТАДИЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ДИМЕТИЛФУМАРАТОМ И КОНФИГУРАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

Вследствие большой склонности к полимеризации 1-ацетоксибутадиен (I) сравнительно мало изучен в реакциях диенового синтеза, и к настоящему времени описаны его конденсации только с малеиновым ангидридом [1, 2], хиноном [1], акролеином и кротоновым альдегидом [3]. Стереохимия этих аддуктов практически не исследовалась из-за их неустойчивости и большой склонности к отщеплению ацетоксильной группы (I). Вместе с тем аддукты на основе 1-ацетоксибутадиена представляют существенный интерес для синтеза стереоизомерных циклических соединений с кислородсодержащими заместителями. Большое значение имеет и изучение пространственной направленности самого диенового синтеза, поскольку ранее нами было показано [4], что 1-α-ацетоксивинил- Δ^1-циклогексен реагирует с метилакрилатом и малеиновым ангидридом преимущественно по типу экзо-присоединения против правила «накопления ненасыщенности» Альдера.

Все эти обстоятельства побудили нас подробно исследовать диеновую конденсацию 1-ацетоксибутадиена с малеиновым ангидридом и диметилфумаратом и изучить конфигурацию и пространственные превращения образующихся аддуктов. Для синтеза 1-ацетоксибутадиена (1) мы воспользовались методикой, разработанной Флайгом [1], по которой получается смесь этого диена с уксусным ангидридом, дающая с хорошим выходом цис-цис-аддукт (II)* при нагревании с малеиновым ангидридом в ацетоне в присутствии метиленовой сини. Омыление аддукта (II) водой приводит к соответствующей цис-цис-ацетоксикислоте (III), дающей при обработке диазометаном кристаллический цис-цис-ацетоксидиэфир (IV).

В соответствии с отмеченными ранее закономерностями [1,2] цис-цис-ацетоксиангидрид (II) при нагревании до 200° легко отщепляет ацетоксильную группу и дает известный ангидрид 3,6-дигидрофталевой кислоты (V) (5). В отличие от этого цис-цис-ацетоксидиэфир (IV) устойчив к нагреванию, и, следовательно, термическое отщепление ацетоксигруппы связано с наличием ангидридного цикла. Цис-цис-ацетоксикислота (III) при кислотном омылении также отщепляет уксусную кислоту с образованием описанной ранее [2] 2,3-дигидрофталевой кислоты (VI), и эта реакция облегчается возможностью образования сопряженной диеновой системы в результате транс-элиминирования.

Такая неустойчивость ацетоксиангидрида (II) и ацетоксикислоты (III) не позволила получить второй возможный цис-транс-изомер, и конфигурация единственного образующегося при конденсации 1-ацетоксибутадиена с малеиновым ангидридом цис-цис-аддукта (II) была установлена при изучении продуктов его гидрирования.

* Для обозначения конфигурации заместителей приняты термины цис- и транс-, отвечающие расположению соседних заместителей, начиная с карбоксила при C_1.

(V) (VI) (I) (II) т.пл.57° (III) т.пл.172° (IV) т.пл.64° (VII) т.пл.72° (VIII) т.пл.178° (IX) т.пл.52° (XI) т.пл.49° (X) т.пл.114° (XII)

При каталитическом гидрировании Δ^4-ацетоксиангидрида (II) получается предельный цис-цис-ацетоксиангидрид (VII), омыление которого водой приводит к цис-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2 дикарбоновой кислоте (VIII), дающей кристаллический диэфир (IX), образующийся также и при гидрировании Δ^4-ацетоксидиэфира (IV). Оказалось, что цис-цис-ацетоксикислота (VIII), так же как и ее ангидрид (VII), при кислотном омылении легко отщепляет ацетоксигруппу, однако при этом образуется γ-лактокислота (X), охарактеризованная в виде ее кристаллического эфира (XI). Мягкое щелочное омыление цис-цис-ацетоксидиэфира (IX) вызывает частичное отщепление ацетоксигруппы, а кипячение с 40%-ным раствором едкого кали или метилатом натрия приводит к полному ее отщеплению с образованием Δ^2-тетрагидрофталевой кислоты (XII) [2, 6].

Такая легкость лактонизации показывает, что в ацетоксикислоте (VIII) имеется сближенное положение ацетоксильной группы при C_3 и карбоксила при C_1, что может быть только в случае ее цис-цис-конфигурации. Таким образом, диеновая конденсация 1-ацетоксибутадиена с малеиновым ангидридом идет по общей схеме диенового синтеза с образованием цис-цис-аддукта (II), для которого более вероятной является конформация с возможно большим числом экваториальных заместителей. Получающаяся при гидрировании предельная кислота (VIII) обладает такой же цис-цис-конфигурацией и ее омыление приводит в результате предварительного превращения в менее устойчивую конверсионную форму (VIII, а), к цис-цис-γ-лактокислоте (X) с экваториальным положением карбоксильной группы. Эти превращения могут быть представлены нижеследующими молекулярными моделями, из которых видно, что если бы исходный аддукт имел цис-транс-конфигурацию, то отвечающая ему предельная кислота (XIII) была бы не способна к лактонизации ни в одной из своих конверсионных форм.

(VIII) (VIII,a)

(XIII)

В соответствии с общими пространственными закономерностями диенового синтеза конденсация 1-ацетоксибутадиена с диметилфумаратом, приводит к смеси (в соотношении 3 : 5) обоих возможных транс-изомеров (XIV) и (XV), которые оказались резко отличными по своей устойчивости, что позволило решить вопрос об их конфигурации. Один из них (XIV) оказался устойчивым, и при омылении с хорошим выходом дает транс-транс-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2 дикарбоновую кислоту (XVI), не способную к лактонизации и образующую при кипячении с хлористым ацетилом соответствующий транс-транс-ацетоксиангидрид (XVII). В отличие от этого изомерный транс-цис-ацетоксидиэфир (XV) даже при нагревании с 4%-ным раствором едкого кали при 60° омыляется с частичным отщеплением ацетоксигруппы и дает смесь (в соотношении 5 : 1) транс-цис-3-окси- Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII) и описанной выше 2,3-дигидрофталевой кислоты (VI)

(I) (XIV) т. пл. 77° (XV) т. пл. 65°

(XVII) т. пл. 142° (XVI) т. пл. 169° (XVIII) т. пл. 193° (VI)

Этот факт показывает, что в изомере (XV) имеется, аналогично-цис-цис-аддукту (II), цис-расположение экваториального карбоксила при C_2 и аксиальной ацетоксильной группы при C_3, что способствует, как известно, большей легкости транс-диаксиальных реакций отщепления [7].

В соответствии с такой конфигурацией транс-цис-ацетоксидиэфир (XV) оказался не устойчивым к каталитическому гидрированию и в результате частичного гидрогенолиза дает смесь предельного транс-цис-ацетоксидиэфира (XIX) и эфира транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XX), причем количество последнего достигает 30% при гидрировании над

Pt-катализатором. Каталитическое гидрирование транс-цис-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII) идет более гладко с образованием соответствующей транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXI), охарактеризованной в виде кристаллического диэфира (XXII) и тозилата (XXIII), хотя и поглощается водорода несколько больше теоретического количества. Реакции гидрогенолиза гидроксильных групп неоднократно отмечались ранее [8] на примере гидрирования ароматических соединений, но в ряду производных циклогексена подобная реакция наблюдается впервые.

Эфир транс-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX), так же как и соответствующий цис-цис-изомер (IX), не устойчив к омылению и уже при нагревании с 4%-ным раствором едкого кали, наряду с соответствующей транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислотой (XXI) дает до 30% Δ^2-тетрагидрофталевой кислоты (XII). При кипячении транс-цис-оксикислоты (XXI) с хлористым ацетилом получается неустойчивый транс-цис-ацетокси-ангидрид (XXIV), охарактеризованный в виде соответствующей транс-цис-ацетоксикислоты (XXV), который изменяется даже при кристаллизации из бензола, и его кипячение в толуоле в течение 10 час. приводит к полному отщеплению ацетоксигруппы с образованием Δ^2-тетрагидрофталевого ангидрида (XXVI).

Устойчивость изомерной транс-транс-оксикислоты (XVI), указывающая на экваториальное расположение в ней всех заместителей, позволила легко получить различные производные этого ряда.

Каталитическое гидрирование транс-транс-ацетоксидиэфира (XIV) не сопровождается гидрогенолизом и с хорошим выходом дает соответствующий предельный ацетоксидиэфир (XXVII), легко омыляющийся в транс-транс-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту (XXVIII), из эфира которой (XXIX) был получен кристаллический тозилат (XXX). При кипячении с хлористым ацетилом транс-транс-оксикислота (XXVIII) легко дает устойчивый транс-транс-ацетоксиангидрид (XXXI), который практически количественно получается при гидрировании непредельного транс-транс-ацетоксиангидрида (XVII) и при омылении с хорошим выходом дает транс-транс-ацетоксикислоту (XXXII). При продолжительном нагревании при 200° транс-транс-ацетоксиангидрид (XXXI) оказался способным отщеплять ацетоксигруппу, причем в отличие от неустойчивого транс-цис-изомера (XXIV) дает Δ^1-тетрагидрофталевый ангидрид (XXXIII).

Все рассмотренные выше превращения показывают, что транс-транс-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (XVI) имеет более устойчивое экваториальное положение гидроксильной группы, а ее транс-цис-изомер (XVIII) обладает аксиальным положением этого заместителя. Указанные соединения могут быть представлены следующими молекулярными моделями:

С целью подтверждения конфигурации изомерных транс-кислот (XVI) и (XVIII) было изучено превращение отвечающих им тозилатов (XXIII) и (XXX) при кипячении с метанолом в присутствии бикарбоната натрия [9]. Как следует из принятой конфигурации, тозилат (XXIII), обладающий

аксиальным положением тозильной группы, благоприятным для реакции транс-элиминирования [7], оказался способным легко отщеплять молекулу *p*-толуолсульфокислоты с образованием диэфира (XXXIV), после омыления и гидрирования которого получена цис-циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXXV)

OTs(*a*) COOCH$_3$(*e*) COOCH$_3$(*e*) (XXIII)

OTs(*e*) COOCH$_3$(*e*) COOCH$_3$(*e*) (XXX)

CH$_3$OH(NaHCO$_3$) 12 час; CH$_3$OH(NaHCO$_3$) 23 час

COOCH$_3$ COOCH$_3$ (XXXIV) → COOH COOH (XXXV)

Изомерный тозилат (XXX) благодаря менее благоприятному для элиминирования цис-расположению экваториальной тозильной группы и водорода при C$_2$ является более устойчивым, и отщепление *p*-толуолсульфокислоты происходит для него значительно медленнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-цис-3-ацетокси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (III) и ее диэфир (IV). Цис-цис-ацетоксиангидрид (II) с т. пл. 57—58° получен по описанной ранее методике (1) при кипячении 1-ацетоксибутадиена (I) с мелеиновым ангидридом в растворе ацетона в присутствии метиленовой сини.

Смесь 0,5 *г* цис-цис-ацетоксиангидрида (II) и 1,5 *мл* воды кипятили до растворения; при охлаждении выделено 0,4 *г* цис-цис-3-ацетокси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (III) с т. пл. 170—172°, которая после кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 171—172° (с разложением)

Найдено %: C 52,52; 52,45; H 5,33; 5,31
$C_{10}H_{12}O_6$. Вычислено %: C 52,63; H 5,30

Цис-цис-ацетоксикислота (III) термически неустойчива, и из 1,0 *г* этой кислоты после нагревания при 200° в течение 2 час. в атмосфере азота выделено 0,6 *г* ангидрида 3,6-дигидрофталевой кислоты (V) с т. пл. 143—145°, не дающего депрессии с заведомым образцом [5]. При омылении 0,5 *г* цис-цис-ацетоксикислоты (III) путем кипячения в растворе 2 *мл* концентрированной соляной кислоты выделено 0,35 *г* 2,3-дигидрофталевой кислоты (VI) с т. пл. 175—176°, идентичной с описанной ранее [5].

Для получения эфира 1 *г* цис-цис-ацетоксикислоты (III) обработали эфирным раствором диазометана, эфир отогнали, и после кристаллизации остатка из петролейного эфира получено 0,9 *г* цис-цис-ацетоксидиэфира (IV) с т. пл. 63—64°

Найдено %: C 56,34; 56,14: H 6,18; 6,20
$C_{12}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 56,24: H 6,29

Цис-цис-ацетоксидиэфир (IV) термически устойчив и при нагревании до 200° в течение 2 час. практически количественно выделяется без изменения.

Цис-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (VIII), ее ангидрид (VII) и диэфир (IX). Раствор 7 *г* цис-цис-ацетоксиангидрида

(II) в 40 *мл* абсолютного бензола гидрировали над Pd-катализатором, причем поглотилось 920 *мл* водорода (1,15 *моль*) . Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре небольшим количеством эфира. Получено 6,5 *г* предельного цис-цис-ацетоксиангидрида (VII) с т. пл. 70—72°, который после кристаллизации из эфира плавится при 71—72°

8 Найдено %: C 56,68; 56,77; H 5,66; 5,77
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,59; H 5,70

Для омыления 1 *г* цис-цис-ацетоксиангидрида (VII) кипятили с 1,5 *мл* воды до растворения и при охлаждении получено 0,9 *г* цис-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 175—176°, которая после кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 176,5—178° (с разложением)

9 Найдено %: C 52,24; 52,17; H 6,14; 6,20
$C_{10}H_{14}O_6$. Вычислено %: C 52,12; H 6,13

При обработке цис-цис-ацетоксикислоты (VIII) эфирным раствором диазометана количественно получен цис-цис-ацетоксидиэфир (IX) с т. пл. 51—52°; кристаллизация из петролейного эфира не изменяет температуры плавления

9a Найдено %: C 55,52; 55,69; H 6,98; 6,91
$C_{12}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 55,80; H 7,02

Этот же диэфир (IX) с т. пл. 50—52° с хорошим выходом образуется и при гидрировании цис-цис-ацетоксидиэфира (IV) и является термически устойчивым. Однако при кипячении с 40%-ным едким кали или 15%-ным раствором метилата натрия в метаноле предельный цис-цис-ацетоксиэфир (IX) легко отщепляет уксусную кислоту и с хорошим выходом дает Δ^2-тетрагидрофталевую кислоту (XII) с т. пл. 206—208°, не дающую депрессии с заведомым образцом [2].

γ-Лактокислота (X) и ее эфир (XI). Смесь 0,5 *г* цис-цис-ацетоксикислоты (VIII) и 5 *мл* 3,5%-ной соляной кислоты нагревали 2 часа при 65—70°, после чего упаривали в вакууме. Остающийся жидкий продукт реакции легко закристаллизовался при стоянии; после кристаллизации из эфира получено 0,3 *г* γ-лактокислоты (X) с т. пл. 113—114°, которая по титрованию является монокарбоновой кислотой. Эта же γ-лактокислота (X) получается и при кратковременном нагревании цис-цис-ацетоксиангидрида (VII) с концентрированной соляной кислотой

Найдено %: C 56,38; 56,21; H 5,86; 5,89
$C_8H_{10}O_4$. Вычислено %: C 56,46; H 5,92

При обработке γ-лактокислоты (X) эфирным раствором диазометана количественно образуется γ-лактоэфир (XI), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавится при 48—49°

Найдено %: C 58,43; 58,47; H 6,56; 6,60
$C_9H_{12}O_4$. Вычислено %: C 58,68 H 6,56

Конденсация 1-ацетоксибутадиена с диметилфумаратом. К 68 *г* смеси 1-ацетоксибутадиена с уксусным ангидридом (I) прибавили 10 *г* диметилфумарата, 25 *мл* абсолютного бензола и небольшое количество метиленовой сини, и раствор нагревали в стальной ампуле при 130° в течение 4 час., после чего растворители отогнали и остаток перегнали в вакууме. Жидкий продукт реакции с т. кип. 149—155° (6 *мм*) нацело закристаллизовался, и после промывания на фильтре петролейным эфиром получено 13 *г* кристаллической смеси транс-ацетоксидиэфиров (XIV) и (XV) с т. пл. 36—40°.

Для разделения изомеров кристаллический продукт растворили в смеси 100 *мл* петролейного эфира и 20 *мл* эфира, а получившуюся при медленной кристаллизации смесь хорошо образованных и различных по форме

кристаллов разделили механическим путем. При этом было выделен 2,5 *г* транс-цис-ацетоксидиэфира (XV) в виде крупных игольчатых кри сталлов с т. пл. 62—64° и 3,5 *г* пластинчатых кристаллов, кристаллизацией которых из первоначального маточного раствора получено 2,8 транс-транс-изомера (XIV) с т. пл. 72—74°. Оставшуюся после механиче ского разделения кристаллическую смесь растворили при нагревании маточном растворе; постепенно при кристаллизации выделилось 2,4 игольчатых кристаллов транс-цис-изомера (XV) с т. пл. 61—63°. После упаривания маточного раствора до объема 80 *мл* получено 0,95 *г* транс-транс-аддукта (XIV) с т. пл. 71—73° и 1,85 *г* транс-цис-изомера (XV) с т. пл. 61—63°. Повторным упариванием до 50 *мл* и дробной кристаллизацией удалось выделить дополнительно 0,65 *г* изомера (XV) и 0,75 *г* изомера (XIV). Таким образом, из продукта конденсации 1-ацетоксибутадиена с диметилфумаратом было выделено 7,4 *г* транс-цис-аддукта (XV) и 4,5 *г*-транс-транс-аддукта (XIV).

После кристаллизации из петролейного эфира транс-цис-ацетоксидиэфир (XV) имеет постоянную т. пл. 65°

Найдено %: C 56,26; 56,02; H 6,51; 6,34
$C_{12}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 56,27; H 6,29

Изомерный транс-транс-ацетоксидиэфир (XIV) после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 77°

Найдено %: C 56,04; 56,14; H 6,34; 6,33
$C_{12}H_{16}O_6$. Вычислено %: C 56,27; H 6,29

Транс-транс-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновая кислота (XVI) и транс-транс-ацетоксиангидрид (XVII). Смесь 1,5 *г* транс-транс-ацетоксидиэфира (XIV) и 20 *мл* 10%-ного водного раствора едкого кали кипятили в течение 2 час., полученный раствор подкислили соляной кислотой и упарили в вакууме досуха. Остаток экстрагировали ацетоном и растворитель отогнали в вакууме. Получено 0,9 *г* транс-транс-3-окси- Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVI), которая после кристаллизации из смеси бензола с ацетоном (1 : 1) имеет т. пл. 168—169°

(13)

Найдено %: C 51,69; 51,69; H 5,52; 5,37
$C_8H_{10}O_5$. Вычислено %: C 51,66; H 5,41

Смесь 0,95 *г* транс-транс-оксикислоты (XVI) и 40 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 24 час.; после отгонки избытка хлористого ацетила и кристаллизации остатка из смеси эфира с бензолом (1 : 1) получено 0,7 *г* транс-транс-ацетоксиангидрида (XVII) с т. пл. 141—142°

Найдено %: C 56,88; 56,83 H 4,76; 4,88
$C_{10}H_{10}O_5$. Вычислено %: C 57,14; H 4,77

Омыление транс-цис-ацетоксидиэфира (XV). Смесь 6,85 *г* транс-цис-ацетоксидиэфира (XV) и 190 *мл* 4%-ного водного раствора едкого кали нагревали 5 час. при 55—60° до полного растворения. После подкисления соляной кислотой раствор упарили досуха в вакууме, остаток проэкстрагировали 200 *мл* ацетона, упарили до объема в 20 *мл* и оставили на ночь. Получено 2,15 *г* транс-цис-3-окси- Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII) с т. пл. 190—192°, которая после кристаллизации из небольшого количества воды имеет постоянную т. пл. 193° (с разложением)

(13а)

Найдено %: C 51,53; 51,33; H 5,49; 5,55
$C_8H_{10}O_5$. Вычислено %: C 51,66; H 5,41

Ацетоновый маточный раствор упарили досуха и получили 1,6 *г* кристаллической смеси с т. пл. 156—160°, которую не удается разделить кристаллизацией. Эту смесь в растворе метанола обработали эфирным раствором диазометана; после перегонки в вакууме получено 0,7 *г* эфира

с т. кип. 117—122° (5 *мм*) (n_D^{20} 1,5045), омылением которого выделено 0,4 *г* 2,3-дигидрофталевой кислоты (VI) с т. пл. 178—180°, не дающей депрессии с заведомым образцом.

Гидрирование транс-цис-ацетоксидиэфира (XV). Раствор 4,9 *г* транс-цис-ацетоксидиэфира (XV) в 50 *мл* метанола гидрировали над Pd-катализатором, причем поглотилось 1,25 *моль* водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, а жидкий остаток постепенно почти нацело закристаллизовался. Кристаллический продукт отфильтровали, промыли петролейным эфиром; получили 3,3 *г* эфира транс-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XIX) с т. пл. 44—46°, который после кристаллизации из петролейного эфира имеет постоянную т. пл. 47—48°

Найдено %: C 55,80; 55,62; H 7,02; 6,97
$C_{12}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 55,80; H 7,02

Маточный раствор упарили и остаток перегнали в вакууме. Фракцию (0,5 *г*), кипящую до 140° (6 *мм*) (n_D^{20} 1,4575), представляющую собой метиловый эфир транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XX), омылили и получили при этом чистую транс-циклогексан-1,2-дикарбоновую кислоту с т. пл. 218—220°, идентичную с заведомым образцом. При гидрировании ацетоксидиэфира (XV) над окисью платины поглощается 1,32 *моль* водорода, и после описанной выше обработки удается выделить до 30% эфира транс-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XX).

Транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновая кислоты (XXI), ее эфир (XXII) и тозилат (XXIII). а) Раствор 1,5 *г* транс-цис-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII) в 30 *мл* метанола гидрировали над Pd-катализатором, причем поглотилось 1,1 *моль* водорода. Катализатор отфильтровали, метанол отогнали в вакууме, а остаток перекристаллизовали из 4 *мл* ацетона. Получено 1,1 *г* транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXI) с т. пл. 189—191° (с разложением), которая после повторной кристаллизации из ацетона плавится при 190—192° (с разложением) и дает резкую депрессию с исходной кислотой (XVIII)

Найдено %: C 51,35; 51,20; H 6,42; 6,47
$C_8H_{12}O_5$. Вычислено %: C 51,06; H 6,43

б) Смесь 2,3 *г* транс-цис-ацетоксидиэфира (XIX) и 63 *мл* 4%-ного водного раствора едкого кали кипятили в течение 2 час., раствор подкислили соляной кислотой и упарили досуха в вакууме. Остаток экстрагировали ацетоном, растворитель отогнали в вакууме и получили 1,65 *г* кристаллической смеси, которую не удалось разделить кристаллизацией. Эту смесь прогидрировали в растворе метанола с Pd-катализатором (поглотилось 85 *мл* водорода), растворитель отогнали, а остаток перекристаллизовали из 4 *мл* ацетона. Получено 0,65 *г* описанной выше транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXI) с т. пл. 190—192°.

От маточного раствора отогнали ацетон, и остаток перекристаллизовали из 7 *мл* горячей воды, причем было получено 0,4 *г* цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты с т. пл. 192—193°, не дающей депрессии с заведомым образцом и обнаруживающей сильную депрессию с предельной транс-цис-оксикислотой (XXI) и транс-цис-3-окси-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой (XVIII). в) Для получения эфира раствор 1,4 *г* транс-цис-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXI) в метаноле обработали эфирным раствором диазометана, растворители отогнали в вакууме; жидкий остаток закристаллизовался при стоянии. Получен 1,4 *г* транс-цис-оксидиэфира (XXII), который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 75—76°

Найдено %: C 55,87; H 7,47
$C_{10}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 55,54; H 7,45

Тозилат (XXIII), полученный обычным путем [9] при взаимодействии транс-цис-оксидиэфира (XXII) с *p*-толуолсульфохлоридом в растворе пиридина, имеет после кристаллизации из метанола т. пл. 140—142°

Найдено %: C 55,02; 55,01; H 5,78; 5,70
$C_{17}H_{22}O_7S$. Вычислено %: C 55,12; H 5,98

Транс-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXV). Смесь 0,95 *г* транс-цис-оксикислоты (XXI) и 40 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 20 час., летучие продукты отогнали в вакууме, а кристаллический остаток промыли на фильтре абсолютным эфиром. Получено 0,7 *г* транс-цис-ацетоксиангидрида (XXIV) с т. пл. 122—124°, который не удалось проанализировать, так как при попытке кристаллизации из бензола он отщепляет уксусную кислоту. При кипячении (10 час.) в растворе толуола транс-цис-ацетоксиангидрид (XXIV) с хорошим выходом дал Δ^2-тетрагидрофталевый ангидрид (XXIV) с т. пл. 73—75°, идентичный с заведомым образцом [2].

Для омыления 0,2 *г* транс-цис-ацетоксиангидрида (XXIV) с т. пл. 122—124° растворили при нагревании в 0,5 *мл* воды, при охлаждении выделено 0,15 *г* транс-цис-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXV) с т. пл. 185—186°, не меняющейся при повторной кристаллизации из воды

Найдено %: C 51,95; 52,09; H 6,00; 6,13
$C_{10}H_{14}O_6$. Вычислено %: C 52,12; H 6,13

Диметиловый эфир транс-транс-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVII). Раствор 5,3 *г* транс-транс-ацетоксидиэфира (XIV) в 80 *мл* метанола гидрировали над Pd-катализатором, причем поглотилось 1,05 *моль* водорода. Раствор профильтровали, метанол отогнали в вакууме и получили 5,3 *г* транс-транс-ацетоксидиэфира (XXVII) с т. пл. 77—79°, который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 80—81°

Найдено %: C 55,80; 55,57; H 7,02; 6,99
$C_{12}H_{18}O_6$. Вычислено %: C 55,80; H 7,02

Транс-транс-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXVIII), ее эфир (XXIX) и тозилат (XXX). Смесь 6 *г* транс-транс-ацетоксидиэфира (XXVII) и 70 *мл* 10%-ного водного раствора едкого кали кипятили 2 часа, раствор подкислили соляной кислотой, воду отогнали в вакууме досуха, а остаток экстрагировали ацетоном. После отгонки ацетона в вакууме и кристаллизации остатка из 5 *мл* воды получили 4,2 *г* транс-транс-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVIII) с постоянной т. пл. 187—189° (с разложением), не лактонизующейся при нагревании с 50% серной кислотой

Найдено %: C 51,06; 50,84; H 6,41; 6,39
$C_8H_{12}O_5$. Вычислено %: C 51,06; H 6,43

Для получения эфира раствор 4 *г* транс-транс-оксикислоты (XXVIII) в метаноле обработали диазометаном, и после перегонки в вакууме выделено 3,75 *г* транс-транс-оксидиэфира (XXIX) с т. кип. 144—146° (5 *мм*); n_D^{18} 1,4727

Найдено %: C 55,45; 55,38; H 7,55; 7,56
$C_{10}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 55,54; H 7,45

Тозилат (XXX), полученный обычным путем, после кристаллизации из смеси эфира и петролейного эфира (4 : 1) плавится при 109—110°

Найдено %: C 55,26; 55,14; H 5,83; 5,98; S 8,69; 8,58
$C_{17}H_{22}O_7S$. Вычислено %: C 55,12; H 5,98; S 8,65

Транс-транс-ацетоксиангидрид (XXXI). а) Раствор 0,7 *г* непредельного транс-транс-ацетоксиангидрида (XVII) в 35 *мл* этилацетата гидри-

ровали над Pd-катализатором, причем поглотился 1 *моль* водорода. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме, и после кристаллизации остатка из смеси бензола с эфиром (1 : 1) получено 0,5 *г* транс-транс-ацетоксиангидрида (XXXI) с т. пл. 121—122°

Найдено %: C 56,65; 56,66; H 5,69; 5,70
$C_{10}H_{12}O_5$. Вычислено %: C 56,59; H 5,70

б) Смесь 0,8 *г* транс-транс-оксикислоты (XXVIII) и 50 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 15 час., летучие продукты отогнали в вакууме, а после промывания остатка эфиром выделено 0,6 *г* описанного выше транс-транс-ацетоксиангидрида (XXXI) с т. пл. 120—122°.

При нагревании 0,45 *г* транс-транс-ацетоксиангидрида (XXXI) при 210° в течение 1 часа с последующей перегонкой в вакууме выделено 0,25 *г* продукта превращения, который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 70—71° и не дает депрессии с заведомым образцом Δ^1-тетрагидрофталевого ангидрида [2].

Транс-транс-3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (XXXII). Смесь 0,2 *г* транс-транс-ацетоксиангидрида (XXXI) и 0,5 *мл* воды кипятили до растворения; после охлаждения выделено 0,15 *г* транс-транс-ацетоксикислоты (XXXII) с т. пл. 180—181°, которая не меняется при повторной кристаллизации из воды

Найдено %: C 52,05; 52,15; H 6,14; 6,23
$C_{10}H_{14}O_6$. Вычислено %: C 52,12; H 6,13

Эта же транс-транс-ацетоксикислота (XXXII) с хорошим выходом получается и при нагревании транс-транс-оксикислоты (XXVIII) в растворе уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, и не лактонизуется при нагревании с 50%-ной серной кислотой.

Превращения изомерных тозилатов (XXIII) и (XXX). а) Смесь 0,75 *г* тозилата (XXIII), 13 *мл* абсолютного метанола и 0,25 *г* бикарбоната натрия кипятили в течение 12 час., избыток бикарбоната отфильтровали, метанол отогнали в вакууме, а остаток экстрагировали эфиром. Нерастворившийся тозилат натрия отфильтровали; после отгонки эфира получено 0,35 *г* непредельного диэфира (XXXIV) с n_D^{20} 1,4760, гидрированием которого с Pt-катализатором с последующим омылением выделено 0,22 *г* цис-циклогексан-1,2 дикарбоновой кислоты (XXXV) с т. пл. 187°, идентичной с заведомым образцом.

б) Смесь 0,7 *г* тозилата (XXX), 13 *мл* метанола и 0,25 *г* бикарбоната натрия кипятили 24 часа, избыток бикарбоната отфильтровали, метанол отогнали в вакууме, а остаток экстрагировали эфиром. После отгонки эфира полученный остаток частично закристаллизовался; при обработке петролейным эфиром выделено 0,1 *г* исходного тозилата (XXX) с т. пл. 97—99°. Маточный раствор упарили в вакууме, а из жидкого остатка после гидрирования и омыления получено 0,2 *г* описанной выше цис-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (XXXV) с т. пл. 185—186°.

ВЫВОДЫ

1. Конденсация 1-ацетоксибутадиена с малеиновым ангидридом протекает пространственно избирательно с образованием цис-цис-аддукта (II), конфигурация которого была доказана при помощи гидрирования и лактонизации.

2. При конденсации 1-ацетоксибутадиена с диметилфумаратом выделены оба возможные изомерные транс-транс- и транс-цис-аддукты (XIV) и (XV), конфигурация которых доказана при изучении их каталитического гидрирования, омыления и рассмотрения молекулярных моделей.

3. Производные цис-цис-ряда и транс-цис-ряда с аксиальным расположением ацетоксигруппы оказались мало устойчивыми и при каталитиче-

ском гидрировании, щелочном омылении и нагревании отщепляют ук-сусную кислоту с образованием различных циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот. Изомерные соединения транс-транс-ряда с экваториальной аце-токсильной группой являются достаточно устойчивыми, что позволило получить некоторые их производные.

4. Путем диенового синтеза, каталитического гидрирования и изучения химических превращений получены три (из четырех теоретически возможных) изомера 3-ацетоксициклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII), (XXV) и (XXXII) и две изомерные транс-3-оксициклогексан-1,2-дикарбоновые кислоты (XXI) и (XXVIII).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. 568, I (1950); Chem. Abstrs. 1947, 6189 g.
2. K. Alder, M. Schumacher, Liebigs. Ann. Chem. 564, 96 (1949).
3. O. Wichterle, M. Hudlicky, Coll. Czechoslow. Chem. Commun. 12, 564 (1947).
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль, Докл. АН СССР 104, 729 (1955).
5. K. Alder, K. Backendorf, Ber. 71, 2201 (1938). A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 258, 145 (1890); 269, 145 (1892).
6. M. Bailey, E. Amstutz, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3828 (1956).
7. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Успехи химии 26, 3 (1957).
8. R. Lukeš, J. Trojanek, K. Blaha, Chem. Listy 49, 717 (1955).
9. W. Hückel, H. Naab, Liebigs Ann. Chem. 502, 136 (1936); W. Hückel, N. Tappe, G. Legutke, Liebigs Ann. Chem. 543, 191 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. МАМЕДАЛИЕВ и С. М. АЛИЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА БАЗЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ УГЛЯ, ПИРОЛИЗА И ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТИ

За последнее время ксилолы приобрели исключительно важное значе-ие в развитии ряда современных производств промышленности органи-еского синтеза. *p*-Ксилол является исходным сырьем для получения те-ефталевой кислоты, широко используемой в производстве полиэфирных олокон [1]. *o*- и *m*-ксилолы находят большое применение в производстве ака, пластмасс и различных поверхностных покрытий [2]. Промышленное азвитие упомянутых выше производств обусловило широкое разверты-ание исследований, направленных к разработке новых методов получения силолов из нефтяного сырья.

Каталитический реформинг узких бензиновых фракций, являющийся настоящее время наиболее распространенным процессом промышленного олучения бензола, толуола и ксилолов, обычно проводится под высоким авлением водорода в присутствии платиновых, алюмомолибденовых другие ароматизирующих смешанных окисных катализаторов [3—7]. ырьем для производства ксилолов служит предварительно очищенная т азотистых и сернистых соединений диметилциклогексановая фракция тдельных нефтей. Несмотря на высокое удельное значение процессов ката-итического реформинга в зарубежной нефтеперерабатывающей промыш-енности, производство на этой основе упомянутых выше ароматических глеводородов все же является многоступенчатым, громоздким и дорого-тоящим. Поэтому изыскание новых более рациональных методов полу-ения низкомолекулярных ароматических углеводородов имеет важное начение.

При каталитической переработке нефтяных дистиллатов над алюмо-иликатами в присутствии бензола одним из нас было установлено, что аличие последнего способствует ароматизации углеводородов исходных ефтепродуктов и направляет процесс в сторону получения значительных оличеств толуола, ксилолов и других низкомолекулярных алкилбензо-ов. При этом было показано, что в образовании толуола и ксилолов, на-ряду с другими реакциями, заметное участие принимает реакция сопря-енного алкилирования бензола и полученного в ходе процесса толуола [8—11]. Позднее нами был проведен ряд исследований по синтезу ксилолов утем каталитической переработки различных нефтяных продуктов в рисутствии толуола [12].

Отдельные результаты части упомянутых исследований, проведенные дистиллатами термического крекинга, были приведены в кратком сооб-ении аспирантом Алиевым [13].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по син-езу ароматических углеводородов на базе каталитической переработки ромышленных продуктов термической деструкции нефти и каменноуголь-ого сольвента над синтетическими алюмосиликатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья были использованы прессдистиллат, керосин и флегма термического крекинга. Характеристика первых двух продуктов приведена в табл. 1.

В оптимальных условиях методом избирательного гидрирования непредельных углеводородов [8, 14] было установлено, что прессдистиллат содержит ~8% алкенов, 19% цикленов и 6% соединений стирольного ряда. Основную массу непредельной части крекинг-керосина представляют

Таблица 1

Характеристика прессдистиллата и керосина термического крекинга

Характеристика	Прессдистиллат	Керосин термического крекинга
Разгонка по Энглеру	Температура в °C	Температура в °C
Начало кипения	30,0	121,0
10%	53,0	174,0
20%	68,5	185,0
30%	85,0	198,0
40%	102,0	205,0
50%	120,0	216,0
60%	131,5	226,0
70%	144,0	232,0
80%	160,0	243,0
90%	184,5	259,0
Конец кипения	199,5	279,0
Общий выход в объемн. %	96,5	97,0
Остаток	1,5	2,5
Потери	2,0	0,5
Уд. вес. d_4^{20}	0,7316	0,8120
Молекулярный вес	103,0	157,0
Йодное число	82,5	50,5
Сульфируемость в %	35,0	35,6
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части, °C	72,2	84,0
Коэффициент рефракции, n_D^{20}	1,4125	1,4560
Структурно-групповой хим. состав в вес.%		
Парафины	60,0	45,6
Нафтены	6,0	16,9
Ароматические	3—4	6,4
Алкены	8,0	1,8
Циклены	19,0	2,5
Ароматические непредельные	~3,4	26,8

углеводороды стирольного ряда (26—28%), содержание цикленов и алкенов соответственно было 2—3 и 1,5—2% вес. на исходный керосин. Как видно из данных, алкены и циклены в основном сосредоточены в бензиновых, а фенилалкены — в лигроиновых и керосиновых фракциях дистиллатов термического крекинга нефти. Крекинг-флегма характеризовалась содержанием 23,4% фракции, выкипающей в пределах 150—320°, и 76,6% остатка ректификации, состоящего из смеси более высококипящих углеводородов. Удельный вес ее был 0,9260; сульфируемость 75,6%; йодное число 25,9.

В качестве второго компонента был использован толуол (пределы кипения 110—111,2°; n^2_D 1,4973; d_4^{20} 0,8665; сульфируемость 100%; бромное число 0,16).

Таблица 2

Каталитическая переработка дистиллатов термического крекинга с толуолом

(температура 525°; давление 15 *атм*, скорость 0,5 об/об. кат. час, продолжительность 30—60 мин.)

Характеристика продукта	Сырье: 1 прессдистиллат + 2 толуол		Катализат (опыт № 63)		Сырье: 1 крекинг-керосин + 2 толуол		Катализат (опыт № 64)		Сырье: 1 крекинг-флегма + + 2 толуол		Катализат (опыт № 65)	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Фракционный состав												
Начало кипения в °C	39,0		34,0		108,5		37,0		108,6		31,0	
До 50	3,18	1,3721	3,48	1,3793	—	—	1,18	1,3792	—	—	0,18	1,3900
50—76	3,00	1,3862	2,39	1,4190	—	—	1,40	1,4039	—	—	0,60	1,4398
76—78	1,30	1,4042	0,30	1,4768	—	—	0,75	1,4450	—	—	0,30	1,4751
78—83	1,00	1,4062	4,90	1,4770	—	—	5,00	1,4800	—	—	4,00	1,4855
83—88	0,70	1,4140	0,40	1,4742	—	—	0,70	1,4862	—	—	0,50	1,4871
88—95	1,63	1,4165	0,60	1,4769	—	—	0,90	1,4875	—	—	0,90	1,4825
95—103	1,00	1,4289	0,55	1,4803	—	—	0,21	1,4895	—	—	0,33	1,4828
103—108	0,94	1,4615	0,25	1,4840	—	—	0,20	1,4902	—	—	0,25	1,4840
108—113	68,0	1,4890	57,65	1,4940	65,70	1,4959	56,87	1,4960	66,0	1,4968	66,40	1,4967
113—118	1,44	1,4696	0,18	1,4915	0,30	1,4895	0,28	1,4952	—	—	0,28	1,4920
118—125	2,42	1,4585	0,35	1,4860	—	—	0,25	1,4930	—	—	0,20	1,4930
125—132	1,10	1,4399	0,38	1,4865	0,65	1,4501	0,21	1,4927	—	—	0,23	1,4924
132—136	0,74	1,4313	0,48	1,4895	0,50	1,4365	0,28	1,4935	—	—	0,28	1,4920
136—144	1,55	1,4431	11,75	1,4910	—	—	15,05	1,4944	—	—	9,45	1,4950
144—149	0,88	1,4362	0,50	1,4895	—	—	0,28	1,4930	—	—	0,48	1,4960
149—160	3,80	1,4388	2,40	1,4886	0,50	1,4400	2,10	1,4918	—	—	2,10	1,4950
160—165	—	—	2,20	1,4875	0,50	1,4425	1,20	1,4902	—	—	2,50	1,4952
165—175	—	—	0,71	1,4875	1,30	1,4432	1,81	1,4884	1,4	1,4670	1,31	1,4957
175—180	—	—	2,00	1,4878	0,80	1,4452	0,95	1,4870	—	—	1,25	1,4960

Таблица 2 (продолжение)

Характеристика продуктов	Сырье: 1 прессдистиллат + + 2 толуол		Катализат (опыт № 63)		Сырье: 1 крекинг-керосин + + 2 толуол		Катализат (опыт № 64)		Сырье: 1 крекинг-флегма + + 2 толуол		Катализат (опыт № 65)	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
180—185	—	—	—	—	0,90	1,4485	0,45	1,4872	—	—	0,65	1,4968
185—205	—	—	—	—	4,20	1,4491	—	—	—	—	1,13	1,5000
205 — конец кипения	—	—	—	—	17,40	1,4595	—	—	6,20	1,4891	—	—
Конец кипения в °С	160		178		240		182		320		195	
Общий выход в вес. %	92,5		91,4		92,7		90,1		73,6		93,4	
Остаток	5,9		6,4		6,85		9,2		25,2		6,2	
Потери	1,52		2,13		0,90		0,73		1,2		0,4	
n_D^{20}	1,4666		1,4780		1,4800		1,4878		—		1,4980	
d_4^{20}	0,8265		0,8310		0,8541		0,8415		0,8900		0,8611	
Сульфируемость в %	77,4		92,5		78,2		96,0		91,5		98,0	
Йодное число	33,4		0,0		28,8		0,0		26,6		0,0	
Матер. баланс в вес. %												
Катализат			91,5				91,4				90,5	
Газ			4,4				4,2				4,1	
Кокс			3,1				3,6				4,5	
Потери			1,0				0,8				0,9	

Каталитическая переработка дистиллатов термического крекинга в присутствии толуола. Опыты проводились на лабораторной установке проточного реактора, схема которой приведена в работе [8]. Было изучено влияние температуры, давления, скорости подачи сырья и продолжительности цикла реакции и установлены оптимальные значения параметров ксилольного режима процесса. Материальный баланс опытов и характеристика полученных катализатов приведены в табл. 2.

При 525°, давлении 15 *атм*, скорости 0,5 об/об·кат·час, продолжительности цикла реакции 30—60 мин., в результате однократной переработки смеси упомянутых продуктов с толуолом, было получено 90,5—91,5% катализата, 4,1—4,4% газа и 3,1—4,5% кокса. Процесс характеризуется глубокой ароматизацией углеводородов исходных продуктов. При переработке смеси прессдистиллата с толуолом выход фракции бензола, ксилолов и более высококипящих алкилароматических углеводородов соответственно составляет 4,9, 11,8 и ~8%. Йодное число снижается от 33,4 до нуля, и происходит заметное увеличение удельного веса и коэффициента рефракции продукта.

Катализат процесса переработки смеси крекинг-керосина с толуолом характеризуется содержанием ~3% легких бензиновых фракций, 5% фракций бензола, 15% фракций ксилолов и ~8% алкилароматической фракции, выкипающей в пределах 150—180°.

Таблица 3

Характеристика продуктов каталитической переработки смеси дистиллатов термического крекинга с толуолом

Характеристика обестолуоленного продукта	№ опыта 63		№ опыта 64		№ опыта 65	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Фракционный состав						
Начало кипения в °С	38,0		39,0		38,0	
до 50	8,23	1,3640	2,75	1,3791	3,52	1,3900
50—78	4,00	1,4105	3,38	1,4103	3,68	1,4331
78—83	18,7	1,4780	15,13	1,4800	12,90	1,4855
83—108	1,00	1,4785	0,72	1,4895	1,73	1,4811
108—113	0,89	1,4799	0,86	1,4950	0,89	1,4935
113—136	0,92	1,4886	0,90	1,4939	0,87	1,4926
136—144	31,60	1,4910	36,00	1,4944	28,00	1,4950
144—149	0,95	1,4895	0,76	1,4930	0,84	1,4960
149—160	5,68	1,4886	4,90	1,4918	6,27	1,4951
160 — конец кипения	20,80	1,4875	25,80	1,4889	31,30	1,4961
Конец кипения в °С	180,0		200,0		202,0	
Общий выход в вес. %	92,77		91,2		90,0	
Остаток	5,9		8,1		8,9	
Потери	1,33		0,7		1,1	
Выход в вес. % на дистиллат	111,3		118,2		91,5	
Выход на израсход. толуол в %	267,3		270,0		462,2	
Сульфируемость в %	84,0		91,5		95,0	
Йодное число	0,0		0,0		0,0	
Бромное число	0,0		0,0		0,0	
Фракция (78—83°)						
Выход в вес. % на крекинг-дистиллат	20,85		17,9		11,8	
Уд. вес, d_4^{20}	0,8455		0,8511		0,8545	
Сульфируемость в %	89,0		91,6		93,8	
Фракция (136—144°)						
Выход в вес. % на крекинг-дистиллат	35,2		42,6		25,6	
Удельный вес, d_4^{20}	0,8551		0,8601		0,8621	
Сульфируемость в %	96,5		98,6		99,8	
Расход толуола на дистиллат в вес. %	41,6		43,8		19,8	

Ксилольная фракция состоит в основном из смеси трех изомерных ксилолов; содержание этилбензола и других углеводородов в ней незначительно. Происходит глубокое преобразование углеводородов исходного керосина. Йодное число снижается от 29 до нуля. Наблюдается заметное снижение конца кипения продукта и резкое увеличение содержания ароматических углеводородов (96%). Толуол частично алкилируется с образованием ксилолов, и выход его снижается от 66% в сырье до 57% в катализате. Данные анализов смеси крекинг-флегмы с толуолом и полученного

Таблица 4

Материальный баланс процесса каталитической переработки смеси дистиллатов термического крекинга с толуолом

Продукт	Взято в г	Получено в г	Израсходовано за проход		Получено за проход	
			в г	в %	в г	в %
Опыт № 64						
Толуол	66,7	53,0	13,7	36,0	—	—
Крекинг-керосин	33,3	—	24,4	64,0	—	—
Легкий бензин (до 76°)	—	2,4	—	—	2,4	6,3
Бензол	—	6,7	—	—	6,7	17,6
Ксилолы	—	14,5	—	—	14,5	38,0
Алкилароматическая фр. (149—180°)	—	5,5	—	—	5,5	14,4
То же, фр. выше 180°	—	8,9	—	—	—	—
Газ	—	4,2	—	—	4,2	11,0
Кокс	—	3,6	—	—	3,6	9,4
Потери	—	1,2	—	—	1,2	3,3
Итого	100,0	100,0	38,1	100,0	38,1	100,0
Опыт № 65						
Толуол	66,7	61,0	5,7	18,1	—	—
Крекинг-флегма	33,3	—	25,8	81,9	—	—
Легкий бензин (до 76°)	—	0,7	—	—	0,7	2,2
Бензол	—	5,2	—	—	5,2	16,5
Ксилолы	—	9,5	—	—	9,5	30,2
Алкилароматическая фр. (149—180°)	—	6,5	—	—	6,5	20,6
То же, выше 180°	—	7,5	—	—	—	—
Газ	—	4,1	—	—	4,1	13,0
Кокс	—	4,5	—	—	4,5	14,3
Потери	—	1,0	—	—	1,0	3,2
Итого	100,0	100,0	31,5	100,0	31,5	100,0

при ее переработке катализата также приведены в табл. 2. Из полученных катализатов была отогнана толуольная фракция (108—113°). Характеристика обестолуоленных катализатов приведена в табл. 3.

Полученный при переработке смеси прессдистиллата с толуолом продукт характеризуется содержанием 18,7% —бензольной фракции, 31,6%— ксилольной фракции и 27% более высококипящих алкилбензолов, что при расчете на исходный прессдистиллат составит 20,8, 35,2 и 30%. Удельный вес бензольной и ксилольной фракции соответственно равен 0,8455 и 0,8551; коэффициент рефракции 1,4780 и 1,4910; сульфируемость 89 и 96,5%.

В рассматриваемом процессе наряду с глубокой ароматизацией углеводородов исходного сырья происходит образование некоторого количества легкокипящих бензиновых фракций. Сравнительно заниженная сульфируемость фракций бензола обусловлена присутствием в ней упомяну-

тых выше бензиновых углеводородов. Расход толуола составляет 41,6 вес.% на прессдистиллат.

Более значительные результаты были достигнуты при работе с керосином термического крекинга. Полученный при этом обестолуоленный катализат характеризуется содержанием 15% бензольной фракции, 36,0% ксилольной фракции и ~31% более высококипящей (в пределах 150—200°) алкилбензольной фракции, что на исходный керосин составит 17,9, 42,6 и 36,5%. Удельный вес ксилольной фракции равен 0,8601; n_D^{20} 1,4944; сульфируемость 98,6%. Аналогичными показателями характеризуется продукт каталитической переработки смеси крекинг-флегмы с толуолом.

Таблица 5

Характеристика сырой толуольной фракции

Характеристика	Выход фракции в %	n_D^{20}
Начало кипения в °C	89,5	
До 95	0,60	1,4830
95—103	0,50	1,4855
103—108	1,33	1,4880
108—113	70,13	1,4890
113—118	1,30	1,4763
118—125	2,70	1,4733
125—132	2,13	1,4745
132—136	2,48	1,4833
136 — конец кипения	13,85	1,4900
Конец кипения в °C	142,5	
Общий выход в вес. %	95,02	
Остаток	4,00	
Потери	0,98	
n_D^{20}	1,4880	
d_4^{20}	0,8529	
Сульфируемость в %	100,0	
Мол. вес	100,4	
Йодное число	67,8	
Групповой хим. состав		
Парафины	—	
Нафтены	—	
Непредельные	26,8	
Ароматические:		
бензол	—	
толуол	63,2	
C_8	10,0	
C_9 и выше	—	

Исследование ксилольных фракций показало присутствие в них 20—25% *p*-ксилола, 38—45% *m*-ксилола, 30—35% *o*-ксилола и сравнительно небольшого количества этилбензола. Образующиеся в ходе процесса ксилолы в принятых условиях опыта над алюмосиликатами легко изомеризуются, и в смеси трех изомерных ксилолов устанавливается практически равновесное соотношение их концентраций [15, 16]. В табл. 4 приведены основные данные материального баланса характерных опытов, проведенных со смесями продуктов термического крекинга с толуолом.

Как видно из данных табл. 4, выход бензола, ксилолов и алкилароматической фракции (149—180°) на израсходованное при однократном процессе общее количество сырья соответственно составляет 16—18, 30—38 и 14—20%. Выход легкой бензиновой фракции при переработке смеси керосина и флегмы с толуолом составляет 6,3 и 2,2%, а в случае переработки смеси прессдистиллата с толуолом ~13%.

Таблица 6

Каталитическая переработка дистиллатов термического крекинга в присутствии сырой толуольной фракции

(температура 525°, давление 15 *атм*, скорость 0,5 об/об. кат. час, продолжительность 30 мин.)

Характеристика продукта	Сырье: 1 прессдистиллат + 2 сырая толуольная фр.		Катализат (опыт № 70)		Сырье: 1 крекинг-керосин + 2 сырая толуольная фр.		Катализат (опыт № 71)		Сырье: 1 крекинг-флегма + 2 сырая толуольная фр.		Катализат (опыт № 72)	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Начало кипения в °C	35,0		32,0		78,0		32,0		79,5		32,5	
До 50	4,10	1,3975	2,93	1,3812	—	—	2,24	1,3750	—	—	1,94	1,3745
50—76	3,00	1,4195	3,93	1,4260	—	—	2,70	1,4238	—	—	2,80	1,4229
76—78	2,10	1,4485	0,60	1,4642	—	—	0,40	1,4689	—	—	0,50	1,4676
78—83	1,95	1,4555	13,88	1,4810	1,10	1,4826	12,20	1,4813	1,05	1,4825	15,40	1,4881
83—88	1,90	1,4565	0,48	1,4820	1,30	1,4848	0,40	1,4710	1,22	1,4851	0,43	1,4764
88—95	7,35	1,4572	0,48	1,4880	1,52	1,4856	0,53	1,4665	1,48	1,4858	0,53	1,4675
95—103	6,01	1,4582	0,55	1,4720	2,75	1,4854	0,45	1,4658	2,44	1,4863	0,50	1,4674
103—108	3,54	1,4592	0,43	1,4793	1,54	1,4861	0,30	1,4723	1,01	1,4864	0,46	1,4728
108—113	29,50	1,4778	36,30	1,4920	37,42	1,4866	34,00	1,4923	39,85	1,4884	35,80	1,4933
113—118	3,17	1,4552	0,50	1,4880	0,95	1,4758	0,48	1,4825	0,98	1,4816	0,45	1,4895
118—125	2,52	1,4553	0,63	1,4840	0,84	1,4751	0,40	1,4812	1,00	1,4796	0,42	1,4878
125—132	2,71	1,4584	0,40	1,4820	1,45	1,4695	0,43	1,4832	1,52	1,4784	0,46	1,4864
132—136	3,48	1,4525	0,30	1,4813	2,27	1,4821	0,48	1,4800	2,75	1,4798	0,51	1,4869
136—144	8,11	1,4518	17,03	1,4940	6,05	1,4899	16,75	1,4913	7,57	1,4895	15,60	1,4916
144—149	2,65	1,4417	0,53	1,4853	1,32	1,4860	0,58	1,4904	0,95	1,4900	0,56	1,4919
149—160	4,30	1,4394	3,30	1,4853	2,10	1,4715	4,30	1,4875	1,94	1,4901	6,40	1,4935
160—165	4,80	1,4325	3,30	1,4875	2,80	1,4518	1,70	1,4865	1,20	1,4915	1,25	1,4969
165—175	2,50	1,4338	2,03	1,4883	1,24	1,4496	3,41	1,4842	1,10	1,4926	2,60	1,4979
175—180	0,50	1,4451	3,10	1,4884	2,10	1,4441	1,65	1,4800	0,90	1,4918	1,30	1,4987
180—185	—	—	2,90	1,4889	1,85	1,4443	5,15	1,4770	0,80	1,4917	2,82	1,4995
185 конец кипения	—	—	—	—	20,60	1,4555	4,00	1,4769	6,00	1,4919	2,64	1,4984
Конец кипения в °C	180,0		185,0		248,0		202,0		222,0		205,0	
Общий выход	94,19		93,6		89,2		92,55		73,76		93,38	
Остаток	5,0		5,8		10,0		6,9		25,8		5,61	
Потери	0,81		0,6		0,8		0,55		0,44		1,01	
n_D^{20}	1,4589		1,4790		1,4699		1,4790		—		1,4801	
Удельный вес, d_4^{20}	0,8213		0,8352		0,8244		0,8321		0,8804		0,8831	

Таблица 6 (продолжение)

Характеристика продукта	Сырье: 1 прессдистиллат + 2 сырая толуольная фр.	Катализат (опыт № 70)	Сырье: 1 крекинг-керосин + 2 сырая толуольная фр.	Катализат (опыт № 71)	Сырье: 1 крекинг-флегмы + 2 сырая толуольная фр.	Катализат (опыт № 72)
	выход фр. в % / n_D^{20}	выход фр. в % / n_D^{20}	выход фр. в % / n_D^{20}	выход фр. в % / n_D^{20}	выход фр. в % / n_D^{20}	выход фр. в % / n_D^{20}
Сульфируемость в %	80,6	88,0	80,1	88,5	89,6	92,0
Йодное число	70,0	0,0	64,4	0,3	55,0	0,2
Фракция (78—83°)						
Выход в вес. %	1,95	13,88	1,1	11,2	1,05	15,4
n_D^{20}	1,4555	1,4810	1,4826	1,4813	1,4825	1,4881
d_4^{20}	—	0,8440	—	0,8450	—	0,8537
Сульфируемость в %	—	87,0	—	88,6	—	92,6
Бромное число	—	0,01	—	0,05	—	0,09
Фракция (108—113°)						
Выход в вес. %	29,5	36,3	37,42	34,0	39,85	35,8
n_D^{20}	1,4778	1,4920	1,4866	1,4923	1,4884	1,4933
d_4^{20}	0,8383	0,8619	0,8478	0,8610	0,8486	0,8623
Сульфируемость в %	93,6	96,5	98,8	96,9	100,0	98,8
Бромное число	33,6*	0,01	34,4*	0,02	35,2*	0,05
Фракция (136—144°)						
Выход в вес. %	8,11	17,03	6,05	16,75	7,57	15,61
n_D^{20}	1,4518	1,4940	1,4899	1,4913	1,4895	1,4916
d_4^{20}	0,8202	0,8630	0,8501	0,8600	0,8500	0,8604
Сульфируемость в %	94,5	97,5	100,0	95,6	100,0	96,2
Бромное число	68,8*	0,04	70,6*	0,03	69,6*	0,02
Материальный баланс в вес. %						
Катализат		91,4		90,0		90,0
Газ		4,2		5,0		5,1
Кокс		3,0		3,4		3,7
Потери		1,4		1,6		1,2

* Йодное число.

Таблица 7

Материальный баланс процесса каталитической переработки смеси продуктов термического крекинга с сырой толуольной фракцией легкого масла пиролиза

Продукт	Взято в г	Получено в г	Израсходовано за проход		Получено за проход	
			в г	в %	в г	в %
Опыт № 70						
Сырая толуольная фракция	66,7	—	31,4	55,0	—	—
Прессдистиллат	33,3	—	25,6	45,0	—	—
Легкий бензин (до 76°)		6,3	—	—	6,3	11,0
Бензольная фракция (76—95°)		14,2	—	—	14,2	25,0
Толуольная фракция (95—125°)		35,3	—	—	—	—
Ксилольная фракция (125—149°)		16,8	—	—	16,8	29,6
Алкилароматическая фракция (149—180°)		10,8	—	—	10,8	19,0
То же, выше 180°		7,7	—	—	—	—
Газ		4,2	—	—	4,2	7,4
Кокс		3,0	—	—	3,0	5,2
Потери		1,7	—	—	1,7	2,8
Итого	100,0	100,0	57,0	100,0	57,0	100,0
Опыт № 71						
Сырая толуольная фракция	66,7	—	34,3	65,0	—	—
Крекинг-керосин	33,3	—	18,7	35,0	—	—
Легкий бензин (до 76°)		4,1	—	—	4,1	7,7
Бензольная фракция (76—95°)		12,3	—	—	12,3	23,2
Толуольная фракция (95—125°)		32,4	—	—	—	—
Ксилольная фракция (125—149°)		16,6	—	—	16,6	31,4
Алкилароматическая фракция (149—180°)		10,0	—	—	10,0	18,9
То же, выше 180°		14,6	—	—	—	—
Газ		5,0	—	—	5,0	9,4
Кокс		3,4	—	—	3,4	6,4
Потери		1,6	—	—	1,6	3,0
Итого	100,0	100,0	53,0	100,0	53,0	100,0
Опыт № 72						
Сырая толуольная фракция	66,7	—	32,8	58,5	—	—
Крекинг-флегма	33,3	—	23,3	41,5	—	—
Легкий бензин (до 76°)		4,1	—	—	4,1	7,3
Бензольная фракция (76—95°)		15,2	—	—	15,2	27,2
Толуольная фракция (95—125°)		33,9	—	—	—	—
Ксилольная фракция (125—149°)		15,4	—	—	15,4	27,5
Алкилароматическая фракция (149—180°)		10,4	—	—	10,4	18,6
То же, выше 180°		10,0	—	—	—	—
Газ		5,1	—	—	5,1	9,9
Кокс		3,7	—	—	3,7	6,6
Потери		2,2	—	—	2,2	3,8
Итого	100,0	100,0	56,1	100,0	56,1	100,0

Получение ароматических углеводородов каталитической переработкой продуктов термического крекинга в присутствии сырой толуольной фракции легкого масла пиролизного производства. Серия опытов была проведена по каталитической переработке смеси дистиллатов термического крекинга с широкой толуольной фракцией легкого масла пиролиза. Характеристика сырой толуольной фракции приведена в табл. 5.

Продукт выкипает в пределах 89,5—142,5°; его уд. вес 0,8529; n_D^{20} 1,4880; йодное число 67,8; сульфируемость 100%. Содержание ароматических углеводородов 73,2%; непредельных 26,8%.

Результаты анализа продуктов данной серии опытов приведены в табл. 6. Материальные балансы опытов, проведенных с различными крекинг-продуктами, заметно не отличаются друг от друга. Выход катализата колеблется в пределах 90—91%; газа 4,0—5,1%; кокса 3—3,7%. В результате однократной переработки смеси прессдистиллата с толуольной фракцией йодное число снижается от 70 до нуля. Выход фракций бензола составляет 13,9%, ксилолов 17%, алкилароматической фракции (149—180°) ~14%. Удельный вес ксилольной фракции равен 0,8630; n_D^{20} 1,4940; сульфируемость 97,5%; бромное число 0,04. Аналогичные результаты были получены при каталитической переработке смеси керосина и флегмы термического крекинга с толуольной фракцией легкого масла пиролиза. Полученные при этом катализаты отличаются высоким содержанием бензола, ксилолов и других алкилбензолов. Образующийся в ходе процесса толуол в значительной степени компенсирует расход его на реакцию сопряженного алкилирования. Вследствие этого, в случае переработки прессдистиллата с сырой толуольной фракцией, выход фракции 108—113° даже увеличивается от 29 до 36%. При переработке крекинг-керосина и крекинг-флегмы заметного снижения выхода толуола не наблюдается.

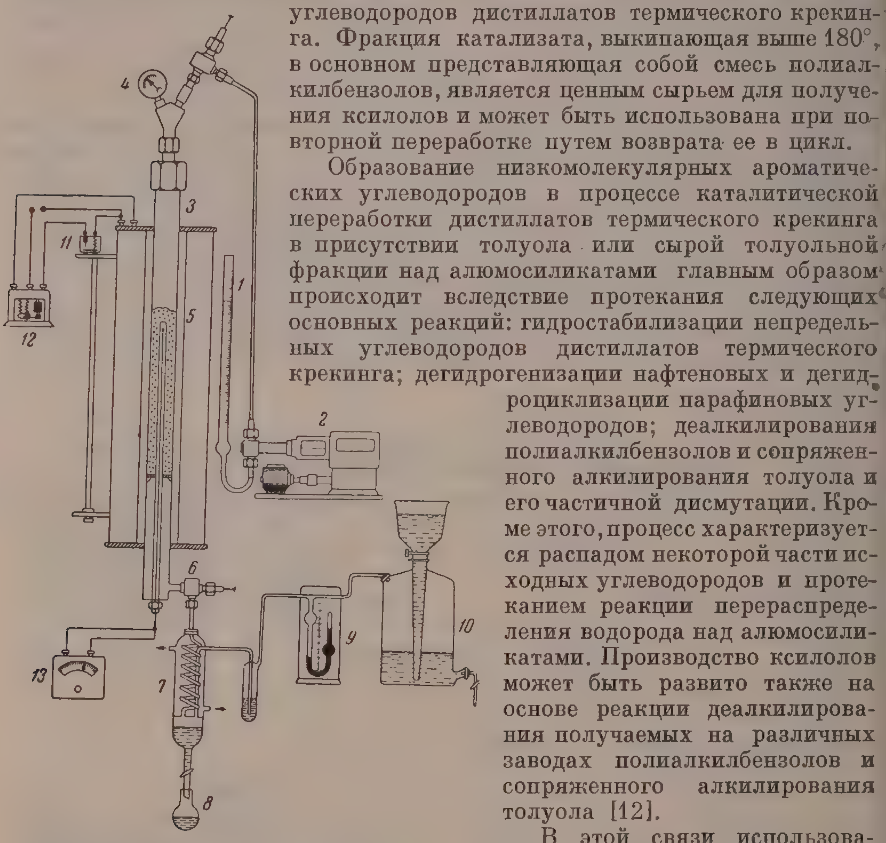
Таблица 8

Синтез ксилолов деалкилированием углеводородов сольвента коксогазового производства и сопряженным алкилированием толуола

Характеристика продукта	Сырье (сольвент : толуол 1 : 2)		Катализат			
			давление 1 *атм*, 480°		давление 15 *атм*, 480°	
			опыт № 74		опыт № 63	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Начало кипения в °C	104,0		66		45	
До 50	—	—	—	—	0,85	1,4168
50—76	—	—	0,20	1,4509		
76—78	—	—	0,10	—	0,37	1,4849
78—83	—	—	1,50	1,4957	6,94	1,4982
83—88	—	—	0,28	1,5001	0,23	1,4981
88—103	—	—	0,71	1,4963	0,80	1,4966
103—108	0,45	1,4962	0,35	1,4969	0,47	1,4961
108—113	64,88	1,4970	63,08	1,4972	48,74	1,4964
113—118	0,13	1,4928	0,22	1,4947	0,27	1,4965
118—125	0,20	1,4912	0,22	1,4948	0,40	1,4964
125—136	0,23	1,4898	0,72	1,4956	1,19	1,4958
136—144	0,22	1,4882	9,37	1,4985	26,92	1,4981
144—149	0,20	1,4868	0,56	1,4971	0,64	1,5011
149—160	1,59	1,4873	1,10	1,4921	1,35	1,4969
160—165	5,03	1,4921	1,99	1,4919	3,35	1,4959
165—175	20,29	1,4988	12,49	1,4979	4,05	1,4992
175—185	2,32	1,5008	1,49	1,4959	0,89	1,4998
185—200	1,99	1,4970	—	—	0,37	1,5019
Конец кипения в °C	194,5		185,0		190	
Общий выход в вес. %	97,53		94,38		97,83	
Остаток	1,90		4,20		2,01	
Потери	0,57		1,42		0,16	
d_4^{20}	0,8689		0,8670		0,8675	
n_D^{20}	1,4981		1,4988		1,4991	
Йодное число	7,7		3,6		2,5	
Сульфируемость в %	100		100		100	

В табл. 7 приведены характерные данные материального баланса указанных опытов. Выход бензольной, ксилольной и алкилароматической фракций (149—180°) на израсходованное за один проход общее количество сырья соответственно составляет 23—27, 27—31 и 18—19%. Выход легкой бензиновой фракции равен 8—11%, газа 8—10%, кокса 5—6,5%.

Анализ полученного экспериментального материала показывает, что присутствие толуольной фракции способствует процессу ароматизации углеводородов дистиллатов термического крекинга. Фракция катализата, выкипающая выше 180°, в основном представляющая собой смесь полиалкилбензолов, является ценным сырьем для получения ксилолов и может быть использована при повторной переработке путем возврата ее в цикл.



Лабораторная установка проточного реактора:

1 — сырьевая бюретка; *2* — насос; *3* — реактор; *4* — манометр; *5* — электропечь; *6* — редукционный вентиль; *7* — холодильник-конденсатор; *8* — приемник; *9* — флютометр; *10* — газометр; *11* — терморегулятор; *12* — реле; *13* — гальванометр.

Образование низкомолекулярных ароматических углеводородов в процессе каталитической переработки дистиллатов термического крекинга в присутствии толуола или сырой толуольной фракции над алюмосиликатами главным образом происходит вследствие протекания следующих основных реакций: гидростабилизации непредельных углеводородов дистиллатов термического крекинга; дегидрогенизации нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов; деалкилирования полиалкилбензолов и сопряженного алкилирования толуола и его частичной дисмутации. Кроме этого, процесс характеризуется распадом некоторой части исходных углеводородов и протеканием реакции перераспределения водорода над алюмосиликатами. Производство ксилолов может быть развито также на основе реакции деалкилирования получаемых на различных заводах полиалкилбензолов и сопряженного алкилирования толуола [12].

В этой связи использование сольвента коксогазового производства для получения ксилолов также представляет практический интерес.

Синтез ксилолов деалкилированием углеводородов сольвента коксогазового производства и сопряженным алкилированием толуола в присутствии синтетических алюмосиликатов. Использованная в работе фракция сольвента выкипала в пределах 149—195°; d_4^{20} 0,8818; n_D^{20} 1,5009; мол. вес 141; сульфируемость 100%. Основная часть этой фракции (73%) выкипала в интервале 160—175°, которая в основном состояла из смеси псевдокумола и мезитилена. Несколько повышенное йодное число продукта (20,3) обусловлено наличием небольшого количества производных стирола и индена. Опыты проводились на установке проточного реактора под давлением. Схема установки приведена выше. Характеристика процесса и результаты анализа катализатов основных опытов, полученных при переработке смеси сольвента с толуолом, приведены в табл. 8.

При оптимальной температуре 480° и атмосферном давлении выход фракций бензола и ксилолов соответственно равен 1,5 и 9,3%. Применение невысоких давлений (3—15 *атм*) способствовало течению реакции деалкилирования и сопряженного алкилирования, направляя процесс в сторону максимального образования ксилолов. Так, при 15 *атм* и 480° полученный катализат содержал 28% ксилолов и ∼7% бензола.

Спектральное исследование ксилольной фракции показало на присутствие в ней ∼25% *о*-ксилола, 45—50% *m*-ксилола и 25% — *p*-ксилола. Содержание этилбензола не превышало 2—3%.

Полученные материалы исследований показывают, что каталитическая переработка смеси углеводородов сольвента с толуолом представляет собой сложный процесс и характеризуется протеканием следующих основных реакций:

Деалкилирование триметилбензолов:

$$C_6H_3(CH_3)_3 \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_6 + \text{газообразные продукты.}$$

Деалкилирование триметилбензолов и сопряженное алкилирование толуола:

$$C_6H_3(CH_3)_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow 2\,C_6H_4(CH_3)_2.$$

Дисмутация толуола:

$$2\,C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6.$$

Кроме указанных реакций некоторое участие принимают также характерные для алюмосиликатного катализа реакции перераспределения водорода и каталитического крекинга углеводородов исходного сольвента.

Рассмотренные в настоящей работе новые процессы получения ароматических углеводородов представляют практический интерес, и промышленное развитие их позволит увеличить ресурсы низкомолекулярных ароматических углеводородов, крайне необходимых для развития современных процессов нефтехимического синтеза.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс каталитической ароматизации дистиллатов термического крекинга и деалкилирование углеводородов сольвента коксогазового производства в присутствии толуола и сырой толуольной фракции легкого масла пиролизного производства.

2. При оптимальных условиях применение умеренно повышенных давлений (3—15 *атм*) ускоряет реакции ароматизации, деалкилирования и алкилирования исходных углеводородов, направляя процесс в сторону максимального образования ксилолов. При этом в зависимости от состава исходного продукта выход фракции ксилолов на израсходованное за один проход количество сырья колеблется в пределах 27,5—38%, бензола 14—17,2%, легкого бензина 2,2—8,5% и алкилароматической фракции (149—180°) 14,4—20,6%.

3. Наличие толуола в смеси способствует ароматизации углеводородов крекинг-дистиллата, заметно подавляя процесс коксо- и газообразования. В образовании ксилолов наряду с ароматизацией исходных углеводородов важное значение приобретает реакция деалкилирования полиалкилбензолов и сопряженное алкилирование толуола. Ксилольная фракция катализатов в основном состоит из смеси трех изомерных ксилолов и отличается низким содержанием этилбензола.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Harry, J. Haines, Industr. and Engng. Chem. **47**, 1096 (1955).
2. W. G. Toland, E. L. Nimer, Тр. IV Международного нефтяного конгр-са, Гостоптехиздат, М., 1956, 5, стр. 41.
3. V. P. Guthrie, Petrol. Process. 8, 1159 (1955).
4. Технологические схемы процессов переработки нефти в США, Гостоптехизд., М., 1956.
5. В. И. Каржев, Д. И. Орочко и Е. И. Хейфец, Каталитическ ароматизация бензинов, Тр. ВНИГИ, вып. II, Гостоптехиздат, М., 1950.
6. Ю. Г. Мамедалиев, З. Г. Зульфугаров идр., Изв. АН АзербСС, № 4,3 (1951).
7. D. Beuler, D. Stevenson, F. Shuman, Industr. and Engng. Che **47**, 740 (1955).
8. Г. М. Мамедалиев, Диссертация, Ин-т нефти АН СССР, М., 1954.
9. Г. М. Мамедалиев, Регистр. Гостехники, № 423—50—1
10. Г. М. Мамедалиев, Регистр. Гостехники, № 424—50—1.
11. Г. М. Мамедалиев и Г. Н. Сулейманов, Регистр. Гостехник № 421—50—1.
12. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев, А. Н. Кислинский Г. Н. Аникина, Докл. АН СССР **112**, 1071 (1957).
13. С. М. Алиев, АзНХ, № 3, 33 (1957).
14. Г. М. Мамедалиев и Ф. Д. Рзаева, Изв. АН АзербССР, № 7, (1952).
15. Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев Г. Н. Сулейманов, Докл. АН СССР **106**, 1027 (1956).
16. E. R. Bodeker, W. E. Erner, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5, 3591 (1954

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

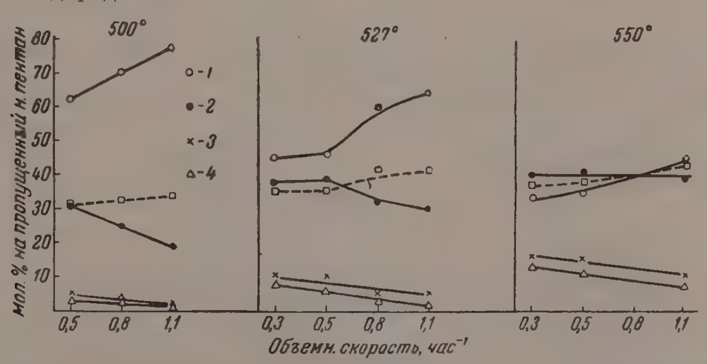
Е. А. ТИМОФЕЕВА, Н. И. ШУЙКИН, Т. П. ДОБРЫНИНА и В. М. КЛЕЙМЕНОВА

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ Н.ПЕНТАНА И ИЗОПЕНТАНА

В предыдущих наших работах [1—3] найдены условия дегидрирования изопентана в изопентены и изучено влияние температуры на реакцию дегидрогенизации н. пентана и изопентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора. В результате этих исследований было показано, что в интервале температур 500—550° при объемной скорости 0,5 час$^{-1}$ реакция дегидрогенизации пентанов достигает равновесия. В связи с этим интересно было проследить влияние объемной скорости на исследуемую реакцию. С этой целью были проведены опыты по дегидрированию н. пентана и изопентана при 500—550°, а для изопентана и при 575° с объемными скоростями от 0,3 до 1,7 час$^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика анализа и условия проведения опытов были точно такие же, как в предыдущих наших работах [2,3]. Полученные результаты представлены в табл. 1 —4 и на фиг. 1 и 2. Как видно из данных табл. 1 и 3, с увеличением объемной скорости содержание моноолефинов в катализатах снижается, выходы жидких катализатов растут, количество выделившегося в результате реакции газа уменьшается, а состав его изменяется, обогащаясь водородом.

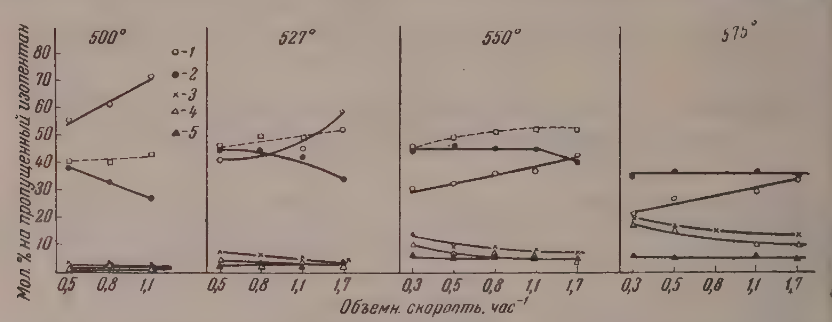


Фиг. 1. Молярный баланс продуктов реакции (———) и теоретический выход пентенов (---------):

1 — н. пентан; *2* — пентены; *3* — кокс; *4* — газ

В табл. 2 и 4 и на фиг. 1 и 2 приведены молярный баланс опытов и значения селективности катализатора. Из этих результатов видно, что увеличение объемной скорости по-разному влияет на выходы пентенов и изопентенов в зависимости от температуры: чем ниже температура, тем значительнее это влияние. Так, изменение объемной скорости от 0,5 до

1,1 час$^{-1}$ при 500° приводит к снижению выходов изопентенов с 38 до 2 мол.% на пропущенный изопентан, а для пентенов — с 31 до 19 мол. % Такое же изменение скорости при 527° ведет к снижению выходов изопе- тенов с 45 до 42 мол.%, а для пентенов с 39 до 30 мол.%. Увеличен объемной скорости при 550 и 575° практически не влияет на выходы из- пентенов в пределах скоростей от 0,3 до 1,1 час$^{-1}$, а при 575° и для об- емной скорости 1,7 час$^{-1}$, что имеет важное практическое значение. Следу



Фиг. 2. Молярный баланс продуктов реакции (———); теоретический выход изопентенов (·········):

1 — изопентан; *2* — изопентены; *3* — кокс; *4* — газ; *5* — изопрен

отметить, что содержание изопрена в катализатах изопентана практическ не зависит от объемной скорости и в лучших случаях (550 и 575°) в пере счете на пропущенный изопентан составляет 5—6 мол.%. С увеличение объемной скорости глубина коксо- и газообразования, как и следовал ожидать, снижается и повышается селективность катализатора. Во все опытах, как правило, потери вещества на «кокс» выше, чем на газ.

На фиг. 1 и 2, наряду с экспериментальными выходами моноолефинов даны также теоретические выходы, рассчитанные по константам равнове сия при данной, определенной из опыта, глубине побочных реакций [2] Полученные результаты показывают, что при объемной скорост

Таблица 1

Влияние объемной скорости на свойства жидкого катализата н. пентана и состав газа при 500—550°

№ опыта	Температура в °C	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата			Колич. газа в *л* (НТД)	Состав газа в %		
				n_D^{20}	йодное число	содержание пентенов в вес. %		H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
1	500	0,5	92,2	1,3650	120,7	33,3	1,032	87,0	1,3	11,7
2		0,8	95,1	1,3642	94,7	26,1	0,788	88,0	1,8	10,2
3		1,1	95,7	1,3622	71,7	19,7	0,588	93,6	2,4	4,0
4	527	0,3	81,7	1,3730	163,7	45,2	1,871	76,3	3,1	20,6
5		0,5	83,8	1,3700	162,5	44,8	1,810	82,2	2,2	15,6
6		0,8	91,7	1,3680	125,6	34,6	1,190	85,4	2,0	12,6
7		1,1	92,8	1,3650	113,5	33,3	1,046	87,4	2,3	10,3
8	550	0,3	71,9	1,3750	194,0	53,5	2,621	72,4	4,6	23,0
9		0,5	74,8	1,3741	193,0	53,2	2,540	74,6	5,4	20,0
10		1,1	82,8	1,3715	164,9	45,7	2,205	79,1	3,7	17,1

Примечание. Во всех таблицах приведены результаты типичных опытов. При одних и тех же условиях проводилось по два опыта и больше.

0,3 час$^{-1}$ практически достигается равновесие так же, как и при объемной скорости 0,5 час$^{-1}$. Повышение объемной скорости от 0,5 до 1,7 час$^{-1}$ влияет отрицательно на достижение равновесия, причем чем ниже температура, тем больше экспериментальные выходы моноолефинов отклоняются от равновесных. Выходы изопентенов при 575° получаются значительно ниже, чем при 550°, что видно из фиг. 2. По-видимому, при более высокой температуре катализатор более интенсивно покрывается продуктами уплотнения образующихся непредельных углеводородов.

Таблица 2

Молярный баланс и селективность катализатора

(в мол. % на пропущенный н. пентан)

№ опыта	Температура в °C	Объемная скорость в час$^{-1}$	Неизмененный пентан	Пентены	«Кокс»	Газ	Баланс	Селективность
1	500	0,5	62	31	5	3	101	82
2		0,8	70	25	3	2	100	86
3		1,1	77	19	2	1	99	84
4	527	0,3	45	38	10	8	101	69
5		0,5	46	39	10	6	101	72
6		0,8	60	32	5	3	100	82
7		1,1	64	30	5	2	101	83
8	550	0,3	33	40	16	13	102	59
9		0,5	35	41	15	11	102	62
10		1,1	45	39	10	7	101	71

Таблица 3

Влияние объемной скорости на свойства жидкого катализата изопентана и состав газа при 500—575°

№ опыта	Температура в °C	Объемная скорость в час$^{-1}$	Выход жидкого катализата в вес. %	Свойства катализата				Колич. газа в л (НТД)	Состав газа в %		
				n_D^{20}	йодное число	содержание изопрена в вес. %	содержание изопентенов в вес. %		H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
11	500	0,5	93,3	1,3660	149,3	1,4	39,5	1,038	91,0	0,6	8,4
12		0,8	95,4	1,3663	132,0	2,2	33,8	1,008	96,0	0,4	3,6
13		1,1	98,0	1,3620	103,1	1,3	26,8	0,650	99,8	0,2	0,0
14	527	0,5	86,3	1,3707	192,7	2,2	50,5	1,679	88,7	0,8	10,5
15		0,8	87,4	1,3693	190,0	2,9	48,9	1,592	86,2	1,1	12,7
16		1,1	89,2	1,3690	182,8	3,5	46,2	1,568	83,2	1,2	15,6
17		1,7	94,9	1,3675	141,9	3,5	34,5	1,045	86,0	2,0	12,0
18	550	0,3	75,8	1,3755	222,5	4,1	56,4	2,697	74,3	2,2	23,5
19		0,5	80,9	1,3750	222,9	5,5	54,9	2,120	81,3	2,2	16,5
20		0,8	83,8	1,3740	211,6	5,7	51,5	2,068	80,6	2,6	16,8
21		1,1	84,9	1,3725	209,5	5,3	51,3	1,937	85,4	2,8	11,8
22		1,7	86,5	1,3702	186,9	5,5	44,9	1,933	87,2	4,0	8,8
23	575	0,3	62,6	1,3820	232,6	7,8	54,7	3,259	65,5	4,3	30,2
24		0,5	67,2	1,3800	223,6	7,1	53,1	2,895	68,5	4,7	26,8
25		1,1	70,5	1,3755	219,5	7,8	51,1	2,559	74,2	5,8	20,0
26		1,7	72,5	1,3733	199,2	7,1	46,4	2,392	72,9	7,4	19,7

При рассмотрении полученного экспериментального материала мож но сделать вывод о том, что оптимальными условиями проведения реакци дегидрогенизации пентанов являются температура 550° и объемные скоро сти в пределах 1,1 —1,7 час$^{-1}$. Исследование зависимости реакции дегидро

Таблица 4

Молярный баланс и селективность катализатора
(в мол. % на пропущенный изопентан)

№ опыта	Температура в °С	Объемная скорость в час$^{-1}$	Неизмененный изопентан	Изопентены	Изопрен	«Кокс»	Газ	Баланс	Селективность
11	500	0,5	55	38	1	3	2	99	88
12		0,8	61	33	2	3	1	100	91
13		1,1	71	27	1	1	0	100	97
14	527	0,5	41	45	2	7	4	99	80
15		0,8	44	44	3	6	3	100	82
16		1,1	45	42	3	5	4	99	83
17		1,7	59	34	4	2	2	101	91
18	550	0,3	30	44	3	14	10	101	67
19		0,5	32	46	5	9	6	98	74
20		0,8	36	45	5	9	7	102	78
21		1,1	37	45	5	8	5	100	79
22		1,7	43	40	5	7	5	100	87
23	575	0,3	21	35	6	20	17	99	55
24		0,5	27	37	5	16	15	100	57
25		1,1	30	37	6	15	10	101	60
26		1,7	34	35	5	14	10	98	62

генизации пентанов от продолжительности работы катализатора без реге нерации позволит получить дополнительные данные по этому практическ важному вопросу.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние объемной скорости на реакцию дегидрогени зации н. пентана и изопентана при 500—575° в присутствии алюмохромо калиевого катализатора.

2. Чем выше температура, тем меньше зависят выходы моноолефино от объемной скорости. При проведении реакции при 550 и 575° выход моноолефинов не зависят от объемной скорости в пределах от 0,3 д 1,1 час$^{-1}$.

3. Найдено, что в оптимальных условиях — при 550° и объемной ск рости 1,1 час$^{-1}$ из изопентана образуется 45 мол.% изопентенов и 5 мол.% изопрена на пропущенный изопентан, а из н. пентана 39 мол.% пентенов

4. Выходы изопрена практически не зависят от изменения объемно скорости и не превышают 5—6 мол.% на пропущенный изопентан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. Г. Егоров. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 952.
2. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 570.
3. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 726.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

А. Л. ЛИБЕРМАН, О. В. БРАГИН и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В ИНДАН И ЕГО ГОМОЛОГИ

В ряде работ [1] нами было показано, что парафиновые углеводороды под влиянием платинированного угля могут циклизоваться в гомологии циклопентана в сравнительно мягких условиях, например при 310° и объемной скорости пропускания 0,2 час$^{-1}$. Рассмотрение накопленного экспериментального материала позволяет заключить, что циклопентановые углеводороды образуются в результате прямой дегидроциклизации (внутримолекулярной дегидроконденсации), так как во всех изученных случаях образовывались именно те углеводороды, которые должны получаться, если замыкание кольца происходит без какой-либо предварительной или последующей изомеризации углеродного скелета реагирующих молекул.

Оставался, однако, открытым вопрос, распространяется ли эта реакция только на парафиновые углеводороды или она носит более общий характер. В частности, следовало выяснить, не будет ли образовываться пятичленное кольцо у гомологов бензола с включением в него не только углеродных атомов алифатической боковой цепи, но и атомов ароматического ядра. Это привело бы к возникновению системы индана по схеме:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \text{индан} + H_2.$$

До некоторой степени сходная реакция была осуществлена Орчины [2], получившим флуорен и 9-метилфлуорен из 2-метил- и 2-этилбифенил·

$$\text{2-метилбифенил } (CH_3) \rightarrow \text{флуорен } (CH_2) + H_2,$$

однако она проводилась при значительно более высокой температуре (450—480°), чем наша, а кроме того, и на другом катализаторе — палладии. При еще более высокой температуре (540—620°) в присутствии хромового или железо-магний-калиевого катализатора *о*-этилтолуол превращается, по патентным данным [3], в инден. Можно думать, в согласии с мнением автора патента, что замыкание цикла здесь происходит не путем дегидроциклизации, а за счет внутримолекулярного алкилирования в промежуточно образующейся молекуле *о*-метилстирола.

На платинированном угле при 310°, т. е. в очень близких к нашим условиях, Зелинский и Тиц [4] наблюдали превращение дифенилметана во флуорен. На первый взгляд это превращение весьма сходно с обсуждаемой здесь циклизацией н. пропилбензола в индан. Однако легко видеть, что это сходство лишь внешнее и между названными реакциями имеется весьма существенное различие. Так, в опытах Зелинского и Тиц пятичленное кольцо возникало в результате появления новой углерод-углеродной связи

не между ядром и боковой цепью, а между двумя бензольными ядрами т. е. напоминало реакцию образования дифенила:

$$C_6H_6 + C_6H_6 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5\text{—}C_6H_5 \qquad C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5 \xrightarrow{-H_2} \text{флуорен } (CH_2)$$

Из дибензила в тех же условиях образуется фенантрен [4]:

$$C_6H_5CH_2\text{—}CH_2C_6H_5 \xrightarrow{-H_2} [\text{дигидрофенантрен } (CH_2\text{—}CH_2)] \xrightarrow{-H_2} \text{фенантрен}$$

Можно было ожидать, что кинетика образования флуорена и фенантрена, с одной стороны, и индана, с другой, — окажется различной. Дей-

Таблица 1

Сопоставление констант исходных углеводородов и продуктов циклизации с литературными данными

Исходные углеводороды				
вещество		т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст)	n_D^{20}	d_4^{20}
—CH—CH_2—CH_3	Наш препарат	159,5—159,6 (760)	1,4920	0,8623
	Лит. данные [7]	159,217 (760)	1,49202	0,86204
—CH(CH_3)—CH_2—CH_3	Наш препарат	113,1 (130)	1,4900	0,8613
	Лит. данные [7]	173,305 (760)	1,4902	0,86207
—CH_2—CH(CH_3)CH_3	Наш препарат	113,3 (132)	1,4865	0,8532
	Лит. данные [7]	172,759 (760)	1,48646	0,85321

Продукты циклизации				
вещество		т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
(индан)	Наш препарат	109,3 (100)	1,5390	0,9638
	Лит. данные [8]	177,5—178,5 (760)	1,5383	0,9639
—CH_3	Наш препарат	119,8—120,0 (100)	1,5255	0,9395
	Синтетический *	120,3 (100)	1,5262	0,9406
CH_3	Наш препарат	118,75—119,2 (100)	1,5229	0,9317
	Лит. данные [9]	69 (10)	1,5235	0,932

* Константы препарата, полученного нами синтетически и очищенного перегонкой на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок.

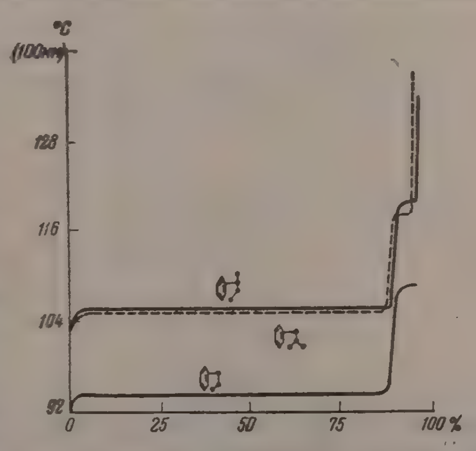
ствительно, в случае дифенилметана оба углеродных атома, между которыми возникает новая связь, равноценны, и адсорбция их на активных центрах катализатора должна осуществляться по одному закону. Иначе обстоит дело в случае н. пропилбензола. По данным Казанского и Булановой [5], бензол на поверхности платинированного угля адсорбируется значительно сильнее, чем н. пентан. Но в таком случае весьма вероятно, что в н. пропилбензоле атомы, между которыми образуется новая связь (атом ядра и атом боковой цепи), будут адсорбироваться по-разному. Можно было даже опасаться, что бензольное ядро полностью вытеснит боковую цепь с активной поверхности и тем самым сделает реакцию кинетически невозможной.

Однако это опасение не оправдалось. Как видно из нашего предварительного сообщения [6], при 310° и объемной скорости пропускания 0,2 час$^{-1}$ из н. пропилбензола действительно получается индан, хотя и с небольшим выходом. В настоящее время эта реакция подтверждена и на других примерах. Так, из вторичного бутилбензола был получен α-метилиндан, а из изобутилбензола — β-метилиндан:

$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2}$ α-метилиндан (CH_3); $C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2}$ β-метилиндан (CH_3)

Циклизация всех трех алкилбензолов проводилась над платинированным углем в указанных выше условиях циклизации парафиновых углеводородов. В ходе контактирования, как и ранее в случае парафиновых углеводородов [1], наблюдалось некоторое падение активности катализатора и последующая его стабилизация, наступавшая после 25—30 час. работы. Выход продуктов циклизации во всех трех случаях составлял 5—6%.

Индан и оба его гомолога были выделены из соответствующих катализатов перегонкой в вакууме на колонке эффективностью около 30 теоретических тарелок. Результаты разгонок представлены на фигуре. На каждой из кривых разгонки имеется ясно выраженное плато, отвечающее индановому углеводороду. Свойства выделенных таким образом фракций очень близко отвечают литературным или нашим данным для синтетических препаратов (табл. 1).



Кривые разгонки катализатов, полученных из алкилбензолов

Из полученных циклизацией инданов были приготовлены кристаллические бромиды. Индан бромировался в условиях, в которых бром вступает в алициклическую часть молекулы, и дал 1,2,3-триброминдан с температурой плавления, точно отвечающей литературным данным; он плавился без депрессии в смеси с заведомым образцом.

Для метилинданов в литературе не описано пригодных для их идентификации кристаллических производных. В поисках подходящих твердых продуктов замещения мы бромировали метилинданы в условиях, в которых атомы водорода замещаются в бензольном ядре индана. Полученный при этом продукт бромирования 2-метилиндана (синтетического или

выделенного из продуктов циклизации) отвечает, на основани эле ментарного анализа, тетрабромиду метилиндана и, следовательно, пред ставляет собой 4,5,6,7-тетрабром-2-метилиндан

Гораздо более сложно протекает бромирование 1-метилиндана. Суд по элементарному анализу, продукт бромирования этого углеводорода н принадлежит к ряду индана, а является пентаброминденом. Бромирова ние двух образцов 1-метилиндана, полученного синтетически из гидроко ричной кислоты и выделенного из продуктов циклизации втор.бутилбен зола, дало два идентичных препарата пентабромида, плавившихся при оди наковой температуре и не дававших депрессии при плавлении их смес друг с другом, что подтверждает образование 1-метилиндана при цикли зации втор.бутилбензола.

По всей вероятности, третичный атом водорода в молекуле 1-метилин дана приобретает подвижность благодаря сопряжению с бензольным яд ром, а потому легко замещается бромом, тогда как в 2-метилиндане, гд такого сопряжения нет, металепсия в алифатической части молекулы н имеет места. В сравнительно жестких условиях бромирования третичный атом брома легко отщепляется в виде бромистого водорода. Тогда пента бром-1-метилинден может получаться по следующей схеме:

Таким образом, можно думать, что полученное нами вещество представляет собой 2,4,5,6,7-пентабром-1-метилинден. Более детальное его изучение мы предполагаем провести в дальнейшем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н.Пропилбензол был получен из хлорбензола и н. пропилбромида через фенилнатрий [10] с выходом 35—39% от теорет. После перегонки на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок получено 250 г препарата, свойства которого даны в табл. 1.

Втор. бутилбензол был выделен перегонкой на той же колонке из технического образца, полученного алкилированием бензола бутиленом. Всего было выделено 183 г препарата, свойства которого также приведены в табл. 1.

Диметилбензилкарбинол получался, по Брюсовой и Шувалову [11], из бензилмагнийхлорида и ацетона с выходом 56—73%

от теорет. Всего было получено 1150 *г* диметилбензилкарбинола с т. кип. 114,5—115° (25 *мм*) и n_D^{20} 1,5134.

Так как приведенные в литературе данные о константах этого карбинола очень противоречивы [11, 12], часть полученного препарата для установления точных констант была перегнана в вакууме на колонке эффективностью ~20 теоретических тарелок и перекристаллизована из эфира при низкой температуре. Полученный весьма чистый препарат диметилбензилкарбинола имел т. кип. 110,1° (21,5 *мм*); т. замерз. 24,2°; криоскопическую константу 0,0102 мол. долей/градус и n_D^{20} 1,5152 (переохлажденная жидкость).

Изобутилбензол. Дегидратацией диметилбензилкарбинола (415 *г*) в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты было получено 330 *г* смеси 2-метил-1-фенилпропена-1 и 2-метил-3-фенилпропена-1 (выход 93% от теорет.). 268 *г* этой смеси гидрировались с почти количественным выходом при комнатной температуре и атмосферном давлении в утке в присутствии палладированного угля, активированного раствором хлористого палладия *. Перегонка 263 *г* полученного изобутилбензола на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок позволила выделить 250 *г* этого углеводорода, константы которого даны в табл. 1.

1-Инданон (120 *г*) был получен из хлорангидрида гидрокоричной кислоты под действием хлористого алюминия [14] с выходом 64% от теорет. После перекристаллизации из эфира при низкой температуре он имел т. пл. 40,0—40,5°.

Индан готовился по способу Зелинского с сотрудниками [15] гидрированием 5,9 *г* 1-инданона в 25 *мл* спирта на палладированном угле, активированном раствором хлористого палладия. После отделения спирта и перегонки продукта гидрирования было получено 4 *г* индана с т. кип. 178—181° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5390 и d_4^{20} 0,9650.

1-Метилинден. При взаимодействии 100 *г* 1-инданона с эквимолекулярным количеством метилмагнийиодида и разложении гриньярова комплекса сразу образовался 1-метилинден. После одной перегонки из колбы Фаворского было получено 61,9 *г* (62% от теорет.) 1-метилиндена с константами: т. кип. 87—90° (20 *мм*); n_D^{20} 1,5650.

1-Метилиндан. 61,9 *г* 1-метилиндена гидрировались в утке без растворителя на палладированном угле, активированном хлористым палладием. Отделенный от катализатора 1-метилиндан (60,5 *г*) перегонялся на колонке эффективностью 100 теоретических тарелок. Полученный таким путем препарат имел следующие свойства: т. кип. 120,3° (100 *мм*); n_D^{20} 1,5262; d_4^{20} 0,9406. По литературным данным [9, 16]: т. кип. 186,6—187,1° (759 *мм*); n_D^{20} 1,5261; d_4^{20} 0,940. По-видимому, найденные нами константы являются в настоящее время наиболее надежными.

1,2,3-Триброминдан готовился по прописи Р. Майера и В. Майера [17] для бромирования алициклической части молекулы индана. Раствор 1 *мл* индана в 5 *мл* хлороформа помещали в колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, доводили до кипения и постепенно прибавляли раствор 4,8 *г* брома в 40 *мл* хлороформа. Затем раствор кипятили 6 час., хлороформ отгоняли, а остаток выливали на часовое стекло. Тотчас же закристаллизовавшийся бромид дважды перекристаллизовывали из спирта, после чего он имел т. пл. 133,5—134°, что полностью совпадает с литературными данными [17].

2,4,5,6,7-Пентабром-1-метилинден готовился по прописи,

---

* На таком катализаторе гидрирование протекает с большой скоростью, аналогично гидрированию с платинированным углем, активированным платинохлористоводородной кислотой или хлористым палладием [13]. Однако, в отличие от платинированного угля, на палладированном угле, активированном хлористым палладием, гидрирование происходит очень селективно, и бензольное ядро совершенно не затрагивается.

предложенной Майерами [17] для бромирования ароматической части молекулы индана, но с измененным способом выделения продукта бромирования. К 12 *г* брома, содержащего следы йода, добавляли по каплям 2 *мл* 1-метилиндана (происходило бурное выделение бромистого водорода). Затем реакционную смесь оставляли стоять на 4 часа, время от времени энергично взбалтывая, выливали в кристаллизатор и оставляли на ночь. На другой день затвердевший осадок растворяли в горячем толуоле и высаживали холодным спиртом. После нескольких переосаждений бромид представлял собой желтый порошок с т. пл. 182,0—182,2° (с разложением). По анализу это вещество отвечает составу $C_{10}H_5Br_5$

Найдено %: C 23,15; 23,08; H 0,70; 0,72; Br 76,16; 75,73
$C_{10}H_5Br_5$. Вычислено %: C 22,85; H 0,95; Br 76,17

Для пентаброминдана ($C_{10}H_7Br_5$) вычисление дает C 22,80; H 1,34 и Br 75,86.

2,4,5,6,7-Пентабром-1-метилинден в литературе не описан.

4,5,6,7-Т е т р а б р о м-2- м е т и л и н д а н готовился из заведомого 2-метилиндана бромированием в тех же условиях, в которых бромировался 1-метилиндан, но для выделения бромида применялось не осаждение спиртом, а просто трехкратная перекристаллизация из толуола. Образовывались мелкие белые иглы с т. пл. 181,6—182,0°. По анализу вещество отвечает тетрабромметилиндану:

Найдено %: C 26,63; H 1,73; Br 71,58
$C_{10}H_8Br_4$. Вычислено %: C 26,80; H 1,80; Br 71,40

4,5,6,7-Тетрабром-2-метилиндан в литературе не описан.

Ц и к л и з а ц и я н. п р о п и л б е н з о л а производилась на платинированном угле (20% Pt), приготовленном по прописи Зелинского и Туровой-Поляк [18]. Опыты проводились в горизонтальной каталитической печи, в которой температура по длине рабочего участка колеблется в пределах ± 1,5°; колебания температуры во время опыта не выходили из тех же пределов. Углеводород подавался из бюретки с автоматической регулировкой скорости подачи. Количество катализатора составляло 50 *мл*; объемная скорость пропускания равнялась 0,18—0,20 час$^{-1}$.

В течение четырех дней над катализатором было пропущено четыре порции углеводорода и каждый катализат собран отдельно (опыты № 1—4); их выходы и константы сведены в табл. 2. Затем катализаты были соеди-

Таблица 2

Выход и свойства продуктов циклизации н. пропилбензола

№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов n_D^{20}	d_4^{20}	№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов n_D^{20}	d_4^{20}
1	42,3	95,7	1,4956	0,8703	4	29,5	98,9	1,4945	0,8685
2	41,3	97,7	1,4949	} 0,8676	5	41,7	98,3	1,4940	0,8682
3	39,7	97,4	1,4943		6	32,4	98,4	1,4941	0,8685

нены; суммарный катализат (148,6 *г*) имел n_D^{20} 1,4948. Ввиду ограниченного количества н.пропилбензола, имевшегося в нашем распоряжении, от 139,3 *г* катализата на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок было отогнано 87,1 *г* непрореагировавшего н.пропилбензола, из которого 86,0 *г* было снова пропущено над катализатором (опыты № 5 и 6). После определения констант (табл. 2) 45,7 *г* суммарного катализата из опытов № 5 и 6 были прибавлены к остатку от разгонки. Полученная смесь (92,4 *г*) с n_D^{20} 1,4991 была подвергнута окончательной разгонке на той же

колонке. Результаты всей разгонки приведены в табл. 3. Кривая разгонки показана на фигуре.

В табл. 1 сопоставлены константы фракции VII этой разгонки с константами индана по наиболее надежным литературным данным; они довольно близки. По-видимому, остаток также состоит главным образом из индана. 1,2,3-Триброминдан, приготовленный, как указано выше, из фракции VII, имел т. пл. 133,5—134° и плавился без депрессии в смеси с описанным выше синтетическим образцом.

Таблица 3

Результаты разгонки катализата н. пропилбензола

Фракция	Пределы кипения в °С при 100 *мм*	Выход фракции в %	Свойства фракций	
			n_D^{20}	d_4^{20}
I	Ниже 85—91,6	0,5	1,4923	0,8628
II	91,6—93,8	4,1	1,4917	0,8618
III	93,8—94,2	84,7	1,4920	0,8622
IV	94,2—97,0	0,6	1,4951	0,8685
V	97,0—109,1	1,7	1,4959	0,9136
VI	109,1—109,3	1,7	1,5378	0,9599
VII	109,3	2,1	1,5390	0,9638
Остаток		1,5	1,5400	0,9647
Потери		3,1	—	—
Итого		100		

Циклизация вторичного бутилбензола производилась так же, как и циклизация н. пропилбензола, лишь с тем отличием, что количество катализатора составляло 25 *мл*. Было проведено две серии опытов на двух порциях катализатора; в табл. 4 приведены выходы и свойства катализатов из второй серии опытов.

В течение пяти дней было пропущено над катализатором пять порций углеводорода (опыты № 1—5). Затем соединенный катализат из опытов № 1—5 и из первой серии опытов (на другой порции катализатора) — всего 147,3 *г* с n_D^{20} 1, 4922 — перегонялся на колонке. Было выделено 122 *г* непрореагировавшего исходного углеводорода, из которых 107,6 *г* были

Таблица 4

Выход и свойства продуктов циклизации втор. бутилбензола

№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов		№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов	
			n_D^{20}	d_4^{20}				n_D^{20}	d_4^{20}
1	16,95	90,1	1,4934	0,8683	6	22,3	98,2	1,4913	0,8643
2	21,9	95,9	1,4925	0,8663	7	21,4	97,2	1,4913	0,8640
3	21,3	96,6	1,4919	0,8654	8	21,0	97,6	1,4913	0,8641
4	21,6	97,6	1,4920	0,8657	9	20,6	97,5	1,4913	0,8639
5	27,4	97,5	1,4918	0,8647	10	22,3	97,0	1,4913	0,8641

снова проведены над катализатором (опыты № 6—10) и, после определения констант, присоединены к остатку от разгонки. Полученная смесь (123,1 *г*) с n_D^{20} 1,4944 была подвергнута окончательной разгонке. Результаты разгонки даны в табл. 5. Кривая разгонки приведена на фигуре.

Сопоставление констант фракции V с константами синтезированного нами 1-метилиндана (табл. 1) показывает, что они довольно близки. В следующей фракции и в остатке, по-видимому, присутствует нафталин. 2,4,5,6,7-Пентаброминден, полученный из фракции V, имел т. пл. 181,8—

182,2° (с разложением) и плавился без депрессии в смеси с приготовленным нами заведомым образцом.

Циклизация изобутилбензола также проводилась с 25 *мл* катализатора. В течение 9 дней над катализатором было пропущено 9 порций углеводорода (опыты № 1—9, табл. 6). Соединенный ката

Таблица 5

Результаты разгонки катализата втор.бутилбензола

Фракция	Пределы кипения в °С при 100 *мм*	Выход в %	Свойства фракций n_D^{20}	Свойства фракций d_4^{20}
I	94,7—105,5	1,4	1,4900	0,8616
II	105,5—106,0	91,4	1,4900	0,8613
III	106,0—119,1	1,4	1,4983	0,8776
IV	119,1—119,8	1,0	1,5218	0,9316
V	119,8—119,9	2,4	1,5255	0,8395
VI	119,9—135,0	0,9	1,5341	0,9405
Остаток		0,4		
Потери		1,1		
Итого		100		

Таблица 6

Выход и свойства продуктов циклизации изобутилбензола

№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов n_D^{20}	Свойства катализатов d_4^{20}	№ опыта	Пропущено в *г*	Собрано в %	Свойства катализатов n_D^{20}	Свойства катализатов d_4^{20}
1	22,2	90,5	1,4912	0,8632	9	26,0	93,0	1,4887	0,8575
2	20,8	90,0	1,4900	0,8608	10	21,3	95,0	1,4890	0,8582
3	19,3	93,0	1,4899	0,8605	11	20,6	94,9	1,4887	0,8571
4	23,7	90,3	1,4892	0,8592	12	20,4	91,8	1,4888	0,8578
5	18,1	94,6	1,4898	0,8601	13	21,5	94,4	1,4885	0,8569
6	22,2	96,0	1,4889	0,8582	14	21,6	94,8	1,4885	0,8570
7	21,5	93,5	1,4888	0,8579	15	21,3	97,6	1,4885	0,8569
8	20,9	94,0	1,4888	0,8577					

Таблица 7

Результаты разгонки катализата изобутилбензола

Фракция	Пределы кипения в °С при 100 *мм*	Выход в %	Свойства фракций n_D^{20}	Свойства фракций d_4^{20}
I	101,6—105,1	1,0	1,4863	0,8544
II	105,1—105,3	89,7	1,4863	0,8536
III	105,3—105,9	1,5	1,4873	0,8553
IV	105,9—118,2	0,9	1,5040	0,8821
V	118,2—118,6	0,9	1,5186	0,9257
VI	118,6	1,6	1,5217	0,9301
VII	118,6—118,75	1,7	1,5223	0,9311
VIII	118,75—119,2	1,0	1,5229	0,9317
IX	119,2—139,0	0,7	1,5446	0,9514
Остаток		0,4		
Потери		0,6		
Итого		100		

лизат — 177,2 *г* с n_D^{20} 1,4893 — перегонялся на колонке. Было выделено 134,4 *г*, из которых на опыты № 10—15 было взято 106,7 *г*. После определения констант катализаты были соединены и присоединены к остатку от разгонки. Полученная смесь (159,4 *г*) с n_D^{20} 1,4913 была подвергнута окончательной разгонке. Результаты разгонки даны в табл. 7. Кривая разгонки приведена на фигуре.

Сопоставление констант фракции VIII с константами наиболее надежного из описанных в литературе препаратов β-метилиндана (см. табл. 1) показывает, что они достаточно близки. Как и в предыдущем случае, в следующей фракции и в остатке присутствует нафталин.

Бромирование фракции VIII производилось точно так же, как и бромирование 1-метилиндана. Полученный 4,5,6,7-тетрабром-2-метилиндан имел т. пл. 181,8—182,2° и по анализу отвечал тетраброминдану:

Найдено %: C 26,87; 26,78; H 1,72; 1,80; Br 71,42; 71,37
$C_{10}H_8Br_4$. Вычислено %: C 26,80; H 1,80; Br 71,40

В смешанной пробе с заведомым образцом он плавился при 181,5—182,0°.

ВЫВОДЫ

1. Гомологи бензола, подобно парафиновым углеводородам, могут циклизоваться в присутствии платинированного угля с образованием пятичленного кольца. Соответственно из н.пропил-, втор. бутил- и изобутилбензола получены индан, 1- и 2-метилинданы.
2. Получены не описанные в литературе 4,5,6,7-тетрабром-2-метилиндан и 2,4,5,6,7-пентабром-1-метилинден.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Докл. АН СССР 95, 77 (1954); Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Докл. АН СССР 95, 281 (1954); А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 105, 727 (1955); А. Л. Либерман, Т. В. Васина и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 117, 430 (1957).
2. M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 68, 571 (1946).
3. W. E. Elwell, Chem. Abstrs. 45, 3422 (1951).
4. Н. Д. Зелинский и И. Н. Тиц, Ber. 62, 2869 (1929); 59, 2591 (1926).
5. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 406; Т. Ф. Буланова, Диссертация, М., 1949.
6. А. Л. Либерман, О. В. Брагин и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 111, 1039 (1956).
7. F. D. Rossini et al, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, Ohio, США.
8. E. B. Evans, J. Inst. Petroleum Techn. 24, 537 (1938).
9. P. A. Plattner, J. Wyss, Helv. chim. acta 24, 483 (1941).
10. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France, 1948, 108.
11. Л. Я. Брюсова, Е. С. Шувалов, Сб. «Синтезы душистых веществ», Пищепромиздат, М., 1939, стр. 185.
12. A. Klages, Ber. 37, 1723 (1904).
13. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Плата, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, Докл. АН СССР 71, 477 (1950).
14. P. Amagat, Bull. Soc. chim. France (4), 41, 940 (1927).
15. Н. Д. Зелинский, К. Пакендорф и Л. Ледер-Пакендорф, Ber. 67, 300 (1934).
16. M. M. Jamison, M. S. Lesslie, E. E. Turner, J. Inst. Petrol. 35, 307 (1949).
17. R. Meyer, W. Meyer, Ber. 51, 1581 (1918).
18. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Избр. труды акад. Н. Д. Зелинского, 2, Изд. АН СССР, М.— Л., 1941, стр. 150, 224.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

С. Н. УШАКОВ, Е. М. ЛАВРЕНТЬЕВА и К. С. ПОДГОРСКАЯ

О СИНТЕЗЕ МЕТИЛЕН-БИС-КРОТОНАМИДА

О синтезе метилен-бис-кротонамида в литературе не имеется никаки указаний. Между тем, это соединение, содержащее помимо азота две дво ные связи, способные к реакциям сополимеризации, может представи теоретический и практический интерес. Для других ненасыщенных кисл известны соединения, получаемые при взаимодействии их метилолами ных производных. В нашем институте соответствующие работы с акрил выми производными ведутся И. А. Арбузовой.

Нами метилен-бис-кротонамид получался тремя различными способами 1) путем взаимодействия двух молекул метилолкротонамида с отделение воды и формальдегида: 2) взаимодействием амида кротоновой кислоты метилолкротонамидом с отщеплением воды и 3) термической обработко диэфира метилолкротонамида с отщеплением формальдегида.

1. Было найдено, что при нагревании раствора метилолкротонамид в ксилоле (в отсутствие катализатора) происходит выделение реакционно воды и формальдегида с образованием метилен-бис-кротонамида по реак ции:

$$CH_3-CH{=}CH-CO-NH-CH_2OH + HOCH_2-NH-CO-CH{=}CH-CH_3 \xrightarrow[-CH_2O]{-H_2O} CH_3-CH{=}CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH{=}CH-CH_3$$

Реакция проводила слесьдующим образом: в круглодонную двугорлую колбу, соединенную с ловушкой Дина и Старка, снабженную обратным холодильником, вносилась навеска метилолкротонамида и заливалас ксилолом. Через 5—10 мин. после начала кипения ксилола в ловушк

Таблица 1

Синтез метилен-бис-кротонамида путем взаимодействия двух молекул метилолкротонамида

№ опыта	Взято метилолкротонамида в *г*	Получено метилен-бис-кротонамида в *г*	Выход в % от теорет.	Выделилась вода в *мл*	Теоретическое количество воды в *мл*
1	8,30	6,24	95,00	0,62	0,65
2	8,90	6,50	92,30	0,68	0,69
3	8,00	6,20	97,93	0,60	0,63

появлялась первая капля воды и через полтора часа реакция заканчивалась. После охлаждения колбы образовавшийся метилен-бис-кротонамид в виде игольчатых кристаллов отфильтровывался на шоттовской воронке, промывался ксилолом и высушивался в вакуум-эксикаторе над хлористым

кальцием. Полученный метилен-бис-кротонамид анализировался на содержание азота (полумикрометодом по Дюма), определялись двойные связи (бромированием по Кауфману), температура плавления, молекулярный вес и растворимость. Данные по синтезу приводятся в табл. 1. Аналитические данные сведены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, содержание азота и бромное число метилен-бис-кротонамида близко к теоретическому, а температура плавления повысилась от 87° для метилолкротонамида до 152° для метилен-бис-кротонамида.

Таблица 2

Анализ метилен-бис-кротонамида

№ опыта	Содержание азота в %			Теоретич. содержание азота в %	Азот в % от теорет.	Бромное число			Теоретич. бромное число	Т. пл. в °C
	1	2	среднее			1	2	среднее		
1	15,35	15,43	15,39	15,38	100,05	175,0	175,7	175,35	175,8	152
2	15,35	15,42	15,38	15,38	100,0	175,5	175,8	175,65	175,8	—
3	15,58	15,40	15,49	15,38	100,7	175,5	175,4	175,45	175,8	152

2. При нагревании в ксилоле амида кротоновой кислоты и метилолкротонамида (в отсутствие катализатора) происходит выделение реакционной воды из двух реагирующих молекул с образованием метилен-бис-кротонамида по реакции:

$$CH_3-CH=CH-CO-NH_2 + CH_3-CH=CH-CO-NH-CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=CH-CO-NH-CH_2-NH-CO-CH=CH-CH_3$$

Реакция проводилась аналогично получению метилен-бис-кротонамида из метилолкротонамида в круглодонной колбе, соединенной с ловушкой Дина и Старка и снабженной обратным холодильником. Вскоре после начала кипения ксилола в ловушке появлялась вода и через полтора-два часа реакция заканчивалась. Выделившиеся по охлаждении колбы игольчатые кристаллы метилен-бис-кротонамида отфильтровывались, промывались ксилолом и сушились в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$. Соответствующие данные приводятся в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Синтез метилен-бис-кротонамида из кротонамида и метилолкротонамида

№ опыта	Взято в реакции в *г*		Получено метилен-бис-кротонамида в *г*	Выход в % от теорет.	Выделилось воды в *мл*	Теоретическое количество воды в *мл*
	метилолкротонамида	амида кротонов. кислоты				
4	5,0	3,7	7,50	94,82	0,76	0,78
5	5,0	3,7	7,10	89,76	0,75	0,78
6	5,0	3,7	7,40	93,55	0,75	0,78
7	5,0	3,7	7,50	94,82	0,77	0,78

Из данных табл. 4 видно, что содержание азота и бромное число метилен-бис-кротонамида, полученного этим методом, близко к теоретическому.

3. Было найдено, что при нагревании диэфира метилолкротонамида в некоторых ароматических растворителях, например в диоксане, происходит выделение формальдегида с образованием метилен-бис-кротонамида:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH{=}CH & & CH{=}CH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ CH_2{-}(O{-}CH_2) & & \end{matrix} \xrightarrow{-CH_2O} \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH{=}CH & & CH{=}CH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ NH{-} & CH_2 & {-}NH \end{matrix}$$

Реакция проводилась в круглодонной колбе с обратным холодильником. Навеска диэфира метилолкротонамида заливалась диоксаном и нагревалась в течение 2 час. После охлаждения выделялись игольчатые кристаллы метилен-бис-кротонамида, которые отфильтровывались, промывались ди-

Таблица 4

Анализ метилен-бис-кротонамида

№ опыта	Сооержание азота в %			Теоретич. содержание азота в %	Азот в % от теорет.	Бромное число			Теорет. бромное число	Т. пл. в °С
	1	2	среднее			1	2	среднее		
4	15,51	15,58	15,54	15,38	101,0	175,10	175,30	175,20	175,8	—
5	15,23	15,37	15,30	15,38	99,48	175,5	175,6	175,55	175,8	152
6	15,47	15,46	15,47	15,38	100,6	175,6	175,0	175,3	175,8	—
7	15,32	15,62	15,47	15,38	100,6	175,2	175,3	175,25	175,8	152

Таблица 5

Синтез метилен-бис-кротонамида из диэфира метилолкротонамида путем термической обработки в диоксане

№ опыта	Взято диэфира метилолкротонамида в г	Получено метилен-бис-кротонамида в г	Выход в % от теорет.	Содержание азота в %			Теоретич. содержание азота в %	Азот в % от теорет.	Бромное число			Теорет. бромное число	Т. пл. в °С
				1	2	среднее			1	2	среднее		
8	2,60	2,03	91,03	14,80	15,01	14,90	15,38	96,88	175,10	175,60	175,35	175,8	153
9	3,40	2,84	97,60	15,08	15,39	15,24	15,38	99,09	175,0	175,10	175,05	175,8	—
10	6,50	5,30	94,98	15,02	15,15	15,09	15,38	98,12	175,6	175,8	175,7	175,8	152

Таблица 6

Данные анализа для образцов, полученных указанными тремя способами

Метод получения метилен-бис-кротонамида	Элементарный анализ * в %			Бромное число	d_{20}^{20}	Молекулярный вес
	C	H	N			
Взаимодействием двух молекул метилолкротонамида	58,27	8,69	15,42	175,48	1,0868	184,0
Взаимодействием амида кротоновой кислоты с метилолкротонамидом			15,44	175,32	1,0860	180,6
Термической обработкой диэфира метилолкротонамида	58,18	8,55	15,08	175,27	1,0859	—

* Среднее из двух определений.

оксаном и сушились в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$. Результаты опытов приводятся в табл. 5.

Из данных табл. 5 видно, что содержание азота и бромное число метилен-бис-кротонамида близки к теоретическому.

Метилен-бис-кротонамид представляет собой белые игольчатые кристаллы, растворимые на холоду в спирте, ацетоне и уксусной кислоте; при нагревании — в воде, бензоле, толуоле, ксилоле, диоксане и хлороформе. Данные анализа представлены в табл. 6.

Вычислено для $C_9H_{14}O_2N_2$ в %: C 59,34; H 7,69; N 15,38, бромное число 175,8; *M* 182; найдено *MR* 51,44; вычислено *MR* 51,04; n^{20}_e 1,5262; вычислен коэффициент преломления 1,5220.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован не описанный в литературе метилен-бис-кротонамид тремя различными способами: а) путем взаимодействия двух молекул метилолкротонамида с отщеплением воды и формальдегида, б) взаимодействием амида кротоновой кислоты с метилолкротонамидом с отщеплением воды; в) термической обработкой диэфира метилолкротонамида с отщеплением формальдегида.
2. Охарактеризованы некоторые свойства метилен-бис-кротонамида.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.VIII.1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 14. СИНТЕЗ ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА МЕТОДОМ КОСВЕННОГО ВИНИЛИРОВАНИЯ

Виниллактамы получаются с хорошим выходом при прямом винили- вании лактамов ацетиленом [1,2]. Реакция осуществляется в автокла при повышенной температуре, причем развивается давление до 30—35 *ат*. При изучении свойств алкоксиэтилиденлактамов [3] было найдено, что эти соединения могут быть использованы для введения винильной груп в молекулу лактамов косвенным путем. Реакция была осуществлена на примере бутоксиэтилиденкапролактама и протекала согласно следующ уравнению:

$$CH_2 = CHOC_4H_9 \xrightarrow{HCl} CH_3 - CH_2Cl - OC_4H_9 \xrightarrow{\begin{matrix} HN - CO \\ \lfloor_(CH_2)_5\rfloor \end{matrix}} CH_3 - CH\begin{matrix} \diagup OC_4H_9 \\ \diagdown N - CO \\ \quad\lfloor_(CH_2)_5\rfloor \end{matrix} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{t^\circ} CH_2 \quad CH - N \begin{matrix} CO \\ \lfloor_(CH_2)_5\rfloor \end{matrix} + C_4H_9OH$$

Процесс сопровождался термополимеризацией винилкапролактам что значительно снижало выход чистого мономера. В дальнейшем указанн реакции были распространены на производные пирролидона [4].

В данной работе проведено более детальное изучение реакции терми ского распада алкоксиэтилиденкапролактомов с целью улучшения усл вий синтеза винилкапролактама методом косвенного винилировани Реакции изучены на примере бутокси-, этокси- и изопропоксиэтилиде капролактамов. Первые два синтезированы ранее [3], изопропоксиэти иденкапролактам получен в настоящей работе при взаимодействии α-хло этилизопропилового эфира с капролактамом. Как и при синтезе этокси- бутоксиэтилиденкапролактамов, наилучший выход изопропоксиэти иденкапролактама (~70%) достигается при применении капролактам и α-хлорэфира в соотношении 2 : 1. Оптимальной температурой реакци является 60—70°; при более низкой температуре процесс протека значительно медленнее, а при температуре ~90—100° происходит инте сивный распад α-хлорэфира, поэтому в обоих случаях выход конечно продукта снижается. Следует указать, что в некоторых опытах, проводимы при температуре 60—70°, вместо изопропоксиэтилиденкапролактам наблюдалось образование высококипящего, легко кристаллизующегос продукта, по-видимому, представляющего этилидендикапролактам

$$CH_3CH\left(\begin{matrix} N - CO \\ \lfloor_(CH_2)_5\rfloor \end{matrix}\right)_2$$

Несмотря на многократное повторение опытов, не удалось точно уста новить, какие экспериментальные условия вызывают образование указан

ного вещества. Можно лишь отметить, что при температуре 15—20° никогда не наблюдалось его образования (в этих условиях получается лишь изопропоксиэтилиденкапролактам, хотя и с низким выходом), а при 60—70° в некоторых опытах с хорошим выходом получался изопропоксиэтилиденкапролактам, а в некоторых — указанное кристаллическое вещество.

Термический распад синтезированных алкоксиэтилиденлактамов проводился ранее при 170—200° [3]. Так как при этой температуре происходит термополимеризация образующегося винилкапролактама, то были исследованы условия, препятствующие этому процессу. Попытка снизить температуру распада за счет прибавления катализатора, например соляной кислоты, не привела к успеху. В этом случае имел место частичный гидролиз алкоксиэтилиденлактама, основная же его часть оставалась неизменной. В присутствии же большого количества кислоты, как было показано ранее [5], происходит полный гидролиз этих соединений. Для предотвращения полимеризации во время проведения термического распада благоприятным оказалось прибавление гидрохинона. Это позволило проводить реакцию при более высокой температуре, чем достигалось более полное разложение продукта с одновременным уменьшением процента полимеробразования. В найденных условиях распад бутокси-, этокси- и изопропоксиэтилиденлактамов с выделением винилкапролактама проходит с выходом до 80%. Наиболее легко распадаются этокси- и изопропоксикапролактамы, труднее — бутоксипроизводное. При изучении влияния условий хранения алкоксиэтилиденлактамов на характер их термического распада установлено, что продукты, хранившиеся в течение 4 месяцев в склянках с притертыми пробками, в ампулах в атмосфере азота или в присутствии гидрохинона, не изменяют направленности реакции термического распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Синтез α-Cl-этилизопропилового эфира. К 27 *г* (0,33 *моль*) винилизопропилового эфира (т. кип. 54—56°) в течение 3 час. через газоподводную трубку вводили хлористый водород при сильном перемешивании. Регулированием скорости подачи тока HCl и охлаждением смесью льда с солью поддерживали температуру реакционной массы в пределах от —4 до —2°. В конце реакции температура понижалась, несмотря на быстрый ток хлористого водорода. Образовавшийся α-Cl-этилизопропиловый эфир был перенесен в колбу с дефлегматором и продут током сухого воздуха в течение 20 мин. для удаления избыточного HCl. При перегонке получено 16 *г* α-Cl-этилизопропилового эфира (40% от теорет.) с т. кип. 40° (60 *мм*); n_D^{20} 1,4010; d_4^{20} 0,9251; найдено *MR* 32,20; вычислено *MR* 31,80; найдено ** %: Cl 28,85; 28,90; вычислено %: Cl 28,92.

Взаимодействие α-Cl-этилизопропилового эфира с капролактамом. К раствору 36 *г* (0,32 *моль*) капролактама в 50 *мл* абсолютного бензола, нагретому до 60°, прибавляли по каплям при перемешивании 19 *г* (0,16 *моль*) α-хлорэтилизопропилового эфира в 10 *мл* бензола. Прибавление длилось 1 час, затем реакционная масса нагревалась еще 3 часа и оставлялась на ночь. Выпавшие кристаллы хлоргидрата капролактама отфильтровывались (21,2 *г*), промывались диэтиловым эфиром, эфирно-бензольные экстракты объединялись и после нейтрализации аммиаком (выделялось 1,2 *г* NH_4Cl) перегонялись. По отгонке растворителей остаток фракционировался в вакууме. Получено 24,2 *г* изопропоксиэтилиденкапролактама т. кип. 88—92° (3 *мм*) (в остатке смола — 3,6 *г*), который после вторичной перегонки (выделено 22 *г*, или 72% от теорет.) обладал следующими кон-

---

* В проведении работы принимали участие лаборант Т. Я. Огибина и студент ИГУ А. Я. Страковс.

** Содержание хлора определялось титрованием азотнокислым серебром.

стантами: т. кип. 100° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4657; d_4^{20} 0,9900; найдено *MR* 55,7; вычислено *MR* 56,39. Найдено %: С 66,09; 66,10; Н 10,12; 10,2. $C_{11}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 66,32; Н 10,62

Результаты других опытов представлены в таблице.

Таблица

Получение изопропоксиэтилиденкапролактама из α-хлорэтилизопропилового эфи[ра] и капролактама в различных условиях

Соотношение α-хлорэфир: капролактам в молях	Температура реакции в°С	Выход в % к хлорэфиру	Соотношение α-хлорэфир: капролактам в молях	Температура реакции в°С	Выход в [%] к хлор-эфиру
1 : 1	15	12,2	1 : 1	50—60	40
1 : 2	15	27	1 : 2	50—60	72
1 : 2	25	24,5	1 : 2	90	21,4

В двух опытах, проводимых при температуре 60°, после обработки [п]о методике, описанной в первом опыте, получено вещество с т. кип. 116—118° (5 *мм*), которое тут же в холодильнике закристаллизовалось; посл[е] перекристаллизации из спирта т. пл. 142—144°; найдено %: С 67,54; 67,3[…]; Н 9,19; 9,18; N 10,28; 10,20; найдено *M* 250,1; 256,5. $C_{14}H_{24}O_2N_2$. В[ы]числено %: С 66,64; Н 9,59; N 11,09. Вычислено *M* 252,3.

При обработке 2%-ной серной кислотой обнаружен ацетальдеги[д]. Полученное вещество, по-видимому, представляет собой этилидендика[]пролактам.

Действие концентрированной HCl на алкоксиэтилиденкапролактам[ы]

а) К 10 *г* этоксиэтилиденкапролактама [т. кип. 94—95° (2 *мм*); n_D^{20} 1,468[…]; d_4^{20} 1,0118] * прибавлялись 5 капель концентрированной HCl и нагрева[]лись при 100° 1 час 30 мин. Продукт сильно пожелтел, охлажденна[я] реакционная масса разбавлялась эфиром (50 *мл*) и после нейтрализаци[и] сухим аммиаком перегонялась. По отгонке растворителя получено: 2,26 [г] продукта с т. кип. 100—110° (5 *мм*); n_D^{23} 1,4760, 0,92 *г* вещества, закри[]сталлизовавшегося в холодильнике, и 3,95 *г* смолистого остатка. Веще[]ство с n_D^{23} 1,4760 представляло непрореагировавший этоксиэтилиденкапро[]лактам, загрязненный капролактамом; кристаллический продукт (0,92 *г*) обладал т. кип. 66—67° (из эфира) и являлся капролактамом (смешан[]ная проба имела т. пл. 67—68°).

б) Аналогично из 10 *г* изопропоксиэтилиденкапролактама (100°, 13 час., 5 капель HCl) получено 1,37 *г* вещества с т. кип. 98—108° (3 *мм*); n[…] 1,4790 (смесь исходного продукта с капролактамом); 1 *г* капролактам[а] с т. пл. 66—68° и 4,5 *г* смолы, содержащей вкрапления кристаллов капро[]лактама.

в) При нагревании 10 *г* изопропоксиэтилиденкапролактама с 5 ка[]плями HCl при температуре 55—60° (3 часа) выделено ~7 *г* неизмененного исходного вещества и 0,6 *г* смолистого остатка.

Термический распад этоксиэтилиденкапролактама. а) 10 *г* этокси[]этилиденкапролактама нагревали 30 мин. при 230—240° в колбе Фавор[]ского, соединенной с нисходящим холодильником, приемником и ловуш[]кой, охлажденной до —40°. Уже при 200° начиналось кипение реакционно[й] массы, сопровождающееся отгонкой этилового спирта (т. кип. 76—78°; n_D^{20} 1,3660) в количестве 1,53 *г* (в ловушке конденсата не было). После того как отгонка прекратилась, остаток, содержащийся в колбе, был перегна[н] в вакууме, получено: фракция I с т. кип. 98—110° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5020; 3,3 *г* и смолы 4 *г*.

После вторичной перегонки фракция I имела т. кип. 93—94° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5125 (2,9 *г*), обладала характерными для винилкапролактама каче-

* В данной работе улучшены константы этоксиэтилиденкапролактама по срав[]нению с опубликованными [3].

…ственными реакциями [5,6]. При внесении кристалла ранее полученного винилкапролактама вся фракция закристаллизовалась; т. пл. 33—34°. Литературные данные [1,2]: т. кип. 93—94° (4 *мм.*); n_D^{20} 1,5130; т. пл. 34—35°. Таким образом, степень разложения (по выходу этилового спирта) составляет 61%, выход винилкапролактама 40%.

б) При термическом разложении 10 *г* этоксиэтилиденкапролактама в присутствии 0,01 *г* (т. е. 0,1%) гидрохинона (30 мин., 200—270°) выделено …,9 *г* этилового спирта (разложение прошло на 76%); 4,5 *г* винилкапролактама с n_D^{20} 1,5115 (60%) и 3,3 *г* смолы.

в) Разложением 10 *г* этоксиэтилиденкапролактама с добавлением 1% гидрохинона (1 час, 220—280°) получено этилового спирта 1,9 *г* (76%), винилкапролактама с n_D^{20} 1,5113 6 *г* (80%) и смолистого остатка 1,4 *г*.

Термический распад изопропоксиэтилиденкапролактама. Смесь 7,7 *г* изопропоксиэтилиденкапролактама и 0,08 *г* (1%) гидрохинона нагревалась … час при температуре 200—280° (в основном при 260—270°) в колбе Фаворского. При 200° начиналось кипение реакционной массы, а при 250° отгонка вещества с т. кип. 75—81°, количество 2 *г*. К концу процесса температура была поднята до 270°. При перегонке вещества, оставшегося после разложения, получен винилкапролактам с т. кип. 98—100° (5 *мм*); n_D^{20} …120; вес 3,6 *г* (71%); в остатке смола 1,0 *г*. Продукт распада с т. кип. 75—82° был вторично подвергнут перегонке, при этом получен изопропиловый спирт, 1,8 *г* с т. кип. 80—82°; n_D^{20} 1,3760; d_4^{20} 0,798.

Термический распад бутоксиэтилиденкапролактама. При разложении …0 *г* бутоксиэтилиденкапролактама в присутствии 0,1 *г* гидрохинона (1 час, 200—280°, отгонка вещества начиналась при 240—250°) получено: фракция I с т. кип. 114—116°; n_D^{20} 1,3990; 3,2 *г*; фракция II с т. кип. 93—…8° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5125; 4,6 *г* и смолы 1,91 *г*.

Фракция I — бутиловый спирт, фракция II — винилкапролактам; выход 60%.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован изопропоксиэтилиденкапролактам из капролактама и α-хлорэтилизопропилового эфира.
2. Исследована реакция термического распада (200—280°) некоторых алкоксиэтилиденкапролактамов. Показано, что при этом образуются соответствующие спирты и винилкапролактам, выход последнего увеличивается, если разложение проводится в присутствии гидрохинона (1%) и достигает …0%.
3. При нагревании алкоксиэтилиденлактамов в присутствии небольших количеств концентрированной соляной кислоты происходит частичный гидролиз этих соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 687.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 693; Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1457.
3. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Ж. общ. химии 24, 1576 (1954).
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., сообщ. 13.
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 689.
6. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 615.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

*М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, П. С. ВАСИЛЬЕВ,
Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ, Е. С. МОРГУНОВА, М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ
и Н. М. ГЮЛЬБАДАМОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 15. ПРЕПАРАТЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

За последние годы большое внимание уделяется синтезу и полимеризации непредельных веществ, содержащих атомы кислорода, азота, серы, кремния и др. [1]. К одной из интересных групп таких соединений принадлежат виниллактамы общего строения:

$$CH_2 = CH - \underset{\displaystyle (CH_2)_n}{N - CO}$$

n = 3, 4, 5.

Были получены винилпирролидон, винилкапролактам, винилпиперидон и их полимеры [2—7]. Особый интерес представляют полимеры винилпирролидона (ПВП), которые находят широкое практическое применение главным образом в медицине. В зависимости от величины молекулярного веса ПВП может быть использован в трех направлениях: с мол. весом 10 000—20 000 — для удаления токсических веществ из организма, с мол. весом 30 000—40 000 — как плазмозаменитель, с мол. весом 50 000—60 000— для пролонгации действия лекарственных веществ.

Полимеризация винилпирролидона с целью синтеза ПВП освещена в ряде работ [8,9]. В статье Клайна [9] описана полимеризация винилпирролидона в водном растворе, показано влияние концентрации катализатора, аммиака, а также влияние температуры на скорость реакции полимеризации и величину молекулярного веса; отмечено, что для получения полимера определенной степени полимеризации решающую роль играет концентрация катализатора. Однако точной методики получения различных препаратов ПВП в указанных работах не имеется. Поэтому получаемые в разных странах лекарственные препараты на основе поливинилпирролидона (ПВП) не вполне идентичны; они имеют близкие, но несовпадающие физико-химические показатели (табл. 1). Это легко объясняется особенностью высокомолекулярных соединений, представляющих собой сложную смесь разной величины. Кроме того, сведения относительно физико-химической характеристики эффективных препаратов, носящие вообще довольно разрозненный характер, заметно меняются от года к году. Например Строуер и Кэмпбелл [10] отмечают, что английский препарат ПВП — «Плазмозан» не имеет недостатков «Перистона», применявшегося в Германии в 1939—1945 гг. В свою очередь технология получения «Перистона» постоянно усовершенствуется [8], в результате чего препарат, выпускаемый в настоящее время, значительно более однороден, чем производимый в военное время, и не имеет примесей высокомолекулярных фракций.

В Институте органической химии АН СССР изучалась блочная полимеризация винилпирролидона под влиянием H_2O_2 и динитрила азоизомасляной кислоты [3,5], а также полимеризация в водных растворах [3,7]. В данной работе проведено изучение физико-химических свойств различных

Таблица 1

Физико-химические характеристики растворов поливинилпирролидона (плазмозаменителей), полученных в разных странах

Наименование ПВП	Молекулярный вес	Концентрация в %	pH	Осмотические давления H_2O в *мм*	Относительная вязкость $\eta_{отн}$	Ссылки
Перистон (Германия)	25 000	3,5	6,0	400 380—400	3,0	[11]
Макроза (США)		3,5	6,63—7,07	(при 25°)	2,11—2,26 (при 20°)	[12]
PVP — макроза (США)	40 000	—	—	—	—	[13]
Субтозан (Франция)	25 000 (наименьший)	3,5	—	—	1,9—2,0 (при 37°)	
				300*	2,18 * (при 25°)	
Плазмекс (Индия)	50 000	3,5	—	—	—	
Компенсан (Австрия)	—	—	—	345*	2,32 * (при 25°)	

* Константы определены авторами данной статьи.

препаратов поливинилпирролидона, так как при исследовании биологической активности физико-химическая характеристика препаратов имеет существенное значение.

В ряде иностранных работ в целях быстрого получения характеристики молекулярного веса полимеров используется эмпирическая константа Фикенчера [14], рассчитываемая по вязкости 1%-ных растворов по формуле:

$$\frac{\lg \eta_{отн}}{c} = \frac{75K^2}{1 + 1{,}5\,Kc} + K,$$

где c — концентрация ПВП в *г/мл*; η — относительная вязкость 1%-ного раствора. Значения K даются увеличенными в 1000 раз во избежание дробных величин.

Для характеристики полученных полимеров мы приводим относительную вязкость и осмотическое давление водных растворов (табл. 2).

Таблица 2

Полимеризация винилпирролидона в водных растворах
(содержание винилпирролидона 33%)

№ опыта	Количество 30%-ной H_2O_2 в % к мономеру	Температура бани в °C	Температура максим. реакц. массы в °C	Время нагревания в час	Выход полимера в %	Относительная вязкость при 25° в растворах				Осмотическое давление в *мм* H_2O		
						1%	3%	3,5%	6%	3%	3,5%	6%
1	0,78	56—63	61,5	3	77,5		5,29			118		
2	0,96	52,5—62	60,5	3,0	65,0		3,74			269		
3	1,80	57—69	87	3,0	95,0	1,47	2,44	2,77		285	337	
4	2,03	56—60	63	3,0	85,0		2,45			356		
5	2,04	56—60	63	2,0	77,0		2,43			208		
6	3,12	57—64	64	3,0	95,0		1,90			374		
7	4,0	59—61,5	63,5	3,0	—*	1,18		1,86			402	
8	5,0	60—65,5	65,5	3,0	90,0	1,22		1,54	2,33		312	488
9	8,0	60—75	75	3,0	—*	1,13		1,55	2,00		455	516
10	8,5	57—64,5	69	3,0	80	1,13		1,51	1,87		505	560
11	8,5	60,5—66,5	64,5	3,0	62,5				1,54			570 600 700

* По техническим причинам выход не был учтен.

При исследовании, проведенном Центральным институтом гематологи и переливания крови, найдено, что полимеры винилпирролидона, эффе тивные в качестве плазмозаменителя, обладают относительной вязкость 3%-ного водного раствора 2,3—3,0 и осмотическим давлением 230—390 *м.* (например, продукты опытов № 3,4,5 табл. 2) [15, 16]. На основани этих данных были установлены условия полимеризации винилпирроли дона для получения ПВП — плазмозаменителя. В результате ряда опыто

Таблица 3

Характеристика водно-солевых растворов поливинилпирролидона, применяемых в качестве плазмозаменителя
(препарат „Гемовинил“)

№ серии	Концентрация ПВП в %	pH	Относит. вязкость при 25°	Осмотическое давление в *мм* H_2O
1	3,5	6,0	2,52	362
2	3,5	6,2	2,57	342

разработана также методика приготовления стерильных плазмозамещающих водно-солевых растворов ПВП. Характеристика растворов приведена в табл. 3.

Контроль содержания ПВП в растворе проводился колориметрическим методом, основанным на определении йодного комплекса ПВП, разработанным Сроуером и Кэмпбеллом и усовершенствованным Леви и Фергусом [17]. Для двух из полученных препаратов (плазмозамещающего и препарата для пролонгации *) было проведено определение молекулярного веса (по осмотическому давлению и по вязкости). Осмотическое давление измерялось в растворах различных концентраций (от 0,5 до 3,5%), предельное значение $\frac{\pi}{c}$ определялось графически и молекулярный вес рассчитывался по формуле [19]

$$M = 3{,}32 \times 10^5 \frac{c}{\pi},$$

где c — концентрация в граммах и π — осмотическое давление в миллиметрах водного столба.

Для определения молекулярного веса по вязкости значение характеристической вязкости $[\eta]$ получали графически. Молекулярный вес рассчитывали по формуле**: $[\eta] = KM^\alpha$. Значение K несколько меняется в зависимости от молекулярного веса, кроме того, величины K, указанные различными авторами, несколько отличаются друг от друга; мы пользовались для расчетов $K = 2{,}5 \times 10^{-5}$ [10]. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

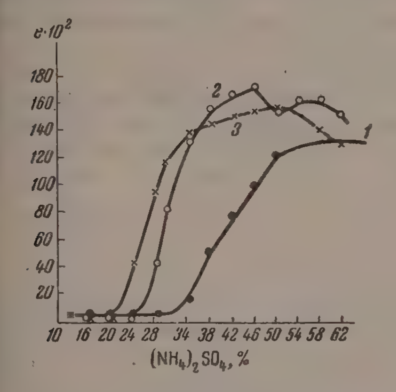
Молекулярный вес полимеров винилпирролидона, используемых в медицине

Назначение препарата	Молекулярный вес		Отношение $\frac{M_w}{M_n}$	Константа Фикенчера
	по вязкости M_w	по осмотическому методу M_n		
Плазмозаменитель	40,460	36,021	1,12	39
Пролонгатор	52,730	43,513	1,21	48

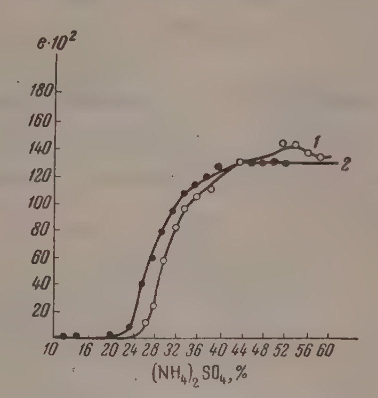
* Синтез препарата для пролонгации (препарат «Синпрол») см. [7, 18].

** $\alpha = 0{,}68$ [20].

Знание только среднего молекулярного веса препарата в ряде случаев совершенно недостаточно, так как его качество в большой мере зависит от степени однородности. В связи с этим большой интерес приобретает изучение распределения фракций по молекулярному весу. В литературе [8] указано, что при титровании сернокислым аммонием очень разбавленных растворов поливинилпирролидона можно получить кривые распределения по молекулярному весу.



Фиг. 1. Характеристика полимеров винилпирролидона, полученных различными методами



Фиг. 2. Характеристика полидисперсности препаратов поливинилпирролидона, испытанных в клинике

С этой целью нами был использован метод осаждения сернокислым аммонием, разработанный для белковых растворов Зеленским и примененный Суздалевой [21] для дифференциального определения поливинилпирролидона в сыворотке крови животных.

Представленные на фиг. 1 кривые высаливания препаратов различного молекулярного веса ясно показали, что чем выше молекулярный вес, тем при меньшей концентрации сернокислого аммония происходит высаливание; наименьший угол наклона имеет кривая (*1*) высаливания низкомолекулярного препарата, приготовленного методом блочной полимеризации; полидисперсность этого препарата значительно больше, чем других двух препаратов, полученных при полимеризации водных растворов винилпирролидона (кривые *2* и *3*). Приведенные на фиг. 2 кривые высаливания указанных выше препаратов, проходивших клинические испытания, имеют очень близкую степень однородности и вполне ясные, но не очень значительные отличия по молекулярному весу.

Методика полимеризации винилпирролидона была следующая: в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром помещали 40 *г* свежеперегнанного винилпирролидона, 80 *мл* дистиллированной воды и нагревали при перемешивании до 55°; затем прибавляли отмеренное количество 3%-ной перекиси водорода и 0,8 *г* 25%-ного аммиака. Через 20 мин. температура начинала возрастать и превышала температуру бани на 2—6°. Продолжительность нагревания — 3 часа. По окончании реакции воду отгоняли в слабом вакууме, полимер растворяли при нагревании в 40 *мл* спирта, осаждали из раствора эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса.

Для получения полимера, эффективного в качестве плазмозаменителя перекиси водорода, брали 1,8% перекиси (считая на 30%-ную перекись), для получения пролонгатора—0,9% перекиси.

Вязкость и осмотическое давление определялись для водных растворов. В процессе воспроизведения опытов наблюдалось некоторое колебание констант, величина вязкости для ПВП — плазмозаменителя менялась от 2,33 до 3,03, а осмотическое давление от 235 до 384.

ВЫВОДЫ

1. Проведена полимеризация винилпирролидона в водном растворе в присутствии H_2O_2 при концентрации инициатора от 0,8 до 8,5%, считая на 30%-ную перекись.

2. Найдена физико-химическая характеристика полимера винилпирролидона, эффективного как плазмозаменитель. Установлены условия полимеризации для получения такого препарата. Разработана методика приготовления физиологически активных стерильных водно-солевых растворов.

3. Произведено определение молекулярного веса препаратов поливинилпирролидона (плазмозаменителя и пролонгатора). Изучена степень полидисперсности некоторых полимеров винилпирролидона. Показано, что блочные полимеры обладают большей степенью полидисперсности, чем полимеры, полученные в растворе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 690.
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1406.
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 682.
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская и Е. С. Моргунова, Сообщение ВХО им. Менделеева, 1955, стр. 1, 3, 5.
6. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Вестн. АН СССР, № 7, 45 (1957).
7. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1457.
8. W. Reppe, Polivinylpyrrolidon, 1954.
9. Цитировано по D. Gordon, M. Kline, Mod. Plast. **1945**, 157, 212.
10. W. R. Thrower, H. Campbell, Lancet 1 : 1096; 99, 50, 19 (1951).
11. H. Fikentscher, Final Report, BIOS, № 354 (1946).
12. F. W. Hartmann, J. Amer. Med. Assn. **152**, 12, 1116 (1953).
13. R. Loeffler, J. Scudder, Amer. J. Clin. path. **23**, 4, 311 (1953).
14. H. F. Fikentscher, Cellulosechemie, **13**, 60 (1932).
15. В. Б. Козинер, Бюлл. эксперим. биол. и мед. **1956**, № 3, 58.
16. М. Ф. Шостаковский, П. С. Васильев, Ф. П. Сидельковская, Е. С. Моргунова и М. Г. Зеленская, Сб. «Актуальные вопросы переливания крови», вып. 3 (1954), стр. 183. Тезисы докладов XXXIV Пленума Ученого Совета ЦОЛИПК, М., 1955.
17. G. B. Levy, D. Fergus, Analyt. Chem. **10**, 1408 (1953).
18. Г. Б. Беркенгейм, Тезисы докладов Юбилейной научной сессии, посвященной 200-летию Мед. ин-та, Секция хирургии, 1955, стр. 26.
19. В. И. Иванов и Б. А. Захаров, Успехи химии **22**, 686 (1953).
20. H. P. Frunk, G. B. Levy, J. Polinor. Sci., № 4, 37 (1953).
21. В. В. Суздалева, Тезисы докладов XXXIV Пленума Ученого Совета ЦОЛИПК, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ, М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ
и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 16. N-МЕТИЛОЛЛАКТАМЫ

Целью настоящего исследования явился синтез N-метилоллактамов следующего строения: N-метилолпирролидона (I) $\overline{(CH_2)_3CON}CH_2OH$, N-метилолкапролактама (II) $\overline{(CH_2)_5CON}CH_2OH$ и исследование их некоторых свойств. Ранее был сделан ряд попыток синтезировать N-метилолпирролидон. Реппе [1] при действии пирролидона на 30%-ный водный раствор формальдегида в кислой среде получил продукт, которому приписал строение (I). Позже Брайтенбах [2] показал, что выделенное Реппе соединение является биспирролидонилметаном (III)

$$CH_2O + 2\ \overline{(CH_2)_3CONH} \xrightarrow{H^+} [\overline{(CH_2)_3CON}]_2 CH_2 + H_2O \qquad (1)$$

Получить N-метилолпиролидон Брайтенбаху также не удалось. Авторами данного сообщения в результате исследования взаимодействия формальдегида с пирролидоном и капролактамом показано, что при действии 30%-ного водного раствора формальдегида на эти лактамы в щелочной среде образуются с хорошим выходом (70—90%) N-метилолпирролидон и N-метилолкапролактам [3]

$$\overline{(CH_2)_nCONH} + CH_2O \xrightarrow{OH^-} \overline{(CH_2)_nCON}CH_2OH \qquad (2)$$

$n = 3;\ 5.$

Впервые N-метилолкапролактам был получен при нагревании параформа с капролактамом при 140—150° в присутствии щелочи в выходом 67% [4]. При проведении опытов в этих условиях на примере пирролидона и капролактама мы получили соответствующие N-метилоллактамы с выходом 20% (в большом количестве образуются смолистые продукты). В более мягких условиях при температуре 95—97° удалось повысить выход N-метилоллактамов до 60%. Однако очистка этих продуктов от примеси исходного, не вошедшего в реакцию параформа, представляет большие трудности. N-метилоллактамы при нагревании ~100° распадаются с выделением лактама и смолообразного остатка. Подобный распад наблюдается при перегонке N-метилоллактамов в токе азота при остаточном давлении в 1—2 *мм*. При нагревании N-метилоллактамов при 50—60° с разбавленной серной кислотой они частично распадаются (до 25%) с выделением формальдегида. Попытка получить в условиях синтеза N-метилоллактамов аналогичные им производные ацетальдегида — оксиэтилиденлактамы строения: $CH_3CH(OH)\overline{N(CH_2)_nCO}$ не привела к успеху, так как при этом происходила конденсация ацетальдегида.

С целью изучения свойств N-метилоллактамов и доказательства их строения изучалась реакция этих соединений с тионилхлоридом

$$OHCH_2\underline{N\ (CH_2)_nCO} + SOCl_2 \longrightarrow ClCH_2\overline{NCO\ (CH_2)_n} + HCl + SO_2. \qquad (3)$$

В результате получены N-хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактам; выход ~80%. В N-хлорметиллактамах атом хлора является весьма подвижным и легко омыляется водой (омыление достигает 90—100%).

Таблица

Определение содержания хлора в N-хлорметиллактамах методом титрования

№ по пор.	Хлорметиллактам	Среда	Температура опыта в С°	Продолжительность опыта в мин.	Найденное содержание Cl в %	Теоретическое содержание Cl в %
1	N-хлорметилпирролидон	H_2O	18—20	30	24,50; 24,45	26,53
2	„	KOH 10%	18—20	30	23,26; 23,50	26,53
3	„	KOH 10%	Кипячение	30	24,15; 24,60	26,53
4	N-хлорметилкапролактам	H_2O	18—20	30	22,08; 21,81	21,93

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: а) капролактам применялся промышленный с т. пл. 68—69°; б) пирролидон готовился по методике, описанной ранее [5] с некоторыми видоизменениями. 516 *г* (5,8 *моль*) бутиролактона и 200 *г* (12 *моль*) жидкого аммиака нагревали в автоклаве емкостью 2,5 *л* 7—8 час. при 200—210°, начальное давление 40—45 *атм*, конечное давление 20—25 *атм*. Обработка реакционной массы производилась по описанной методике [5]; выход 87—90%.

1. **Взаимодействие капролактама с параформом.** 22,6 *г* капролактама, 9 *г* параформа, 0,34 *г* едкого натра и 35 *мл* этанола нагревали 5,5 час. при 93—97°. Реакционную массу нейтрализовали 1 *N* HCl. По отгонке спирта получали вязкий остаток, который медленно кристаллизуется при сильном охлаждении (—80°). Полученные кристаллы отфильтровывали; вес 10,74 *г*; т. пл. 52—55° (после трех перекристаллизаций из серного эфира т. пл. 64—65,5°). Из маточника выделяли еще 5,3 *г* N-метилолкапролактама (выход 57%). Литературные данные [3]: т. пл. 65—66°.

2. **Взаимодействие пирролидона с параформом.** В условиях опыта 1 из 9 *г* пирролидона, 7,4 *г* параформа и 0,25 *г* едкого натра выделяли 13,9 *г* N-метилолпирролидона с т. пл. 76—79,5°. Очистить продукт путем перекристаллизации или переосаждения не удалось, так как исходный непрореагировавший параформ осаждается почти всеми растворителями.

3. **Взаимодействие пирролидона с 30%-ным водным раствором формальдегида.** 20 *г* пирролидона, 21 *мл* 30%-ного водного раствора формальдегида и 0,35 *г* едкого натра нагревали 5,5 час. при температуре 85—88°. Реакционную массу нейтрализовали 1 *N* HCl, в вакууме удаляли воду. Остаток при охлаждении закристаллизовался. Образовавшиеся при охлаждении кристаллы растворяли при нагревании в бензоле и осаждали петролейным эфиром (т. кип. 30—50°), при этом получали 21,8 *г* N-метилолпирролидона; выход 89,6%; т. пл. 76—78 °. Найдено %: С, 52,48; 52,36; Н 7,86; 7,75; N 12,34; 12,26; гидроксильное число 468. $C_5H_9O_2N$. Вычислено %: С 52,22; Н 7,83; N 12,15; гидроксильное число 486. При нагревании N-метилолпирролидон разлагается. При перегонке 3 *г* (I) в вакууме (4 *мм*) в токе азота (температура бани 130—150°) выделяли 2,13 *г* пирролидона с т. кип. 98—100°; n_D^{215} 1,4888 и 0,66 *г* смолистого остатка.

4. **Взаимодействие капролактама с 30%-ным водным раствором формальдегида.** В условиях опыта 3 был получен N-метилолкапролактам с выходом 70—75%, т. пл. 63,5—64,5° (после двух перекристаллизаций из серного эфира). Найдено %: С 58,60; 58,30; Н 9,13; 9,15; N 9,55; 9,84. $C_7H_{13}O_2N$. Вычислено %: С 58,71; Н 9,14; N 9,77. При перегонке 1,1 *г* (II) при 2 *мм* выделяли 0,72 *г* капролактама с т. пл. 66,5—68,5° (после перекристаллизации из бензина) и 0,23 *г* смолистого остатка.

Действие 10%-ной H_2SO_4 на N-метилолпирролидон. В трехгорлую колбу, снабженную трубкой для пропускания азота и обратным холодильником, соединенным с тремя склянками Тищенко, наполненными дистиллированной водой (по 40 *мл*) для поглощения формальдегида, помещали 10 *г* N-метилолпирролидона, 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и нагревали при перемешивании 4 часа при 55—60°. Для более полного удаления формальдегида систему продували азотом. Реакционную массу нейтрализовали углекислым барием, осадок сернокислого бария отфильтровывали, промывали водой и спиртом. Экстракции присоединяли к основному фильтрату и перегоняли при 50 *мм* для удаления спирта и воды. Остаток закристаллизовался и представлял собой исходный (I) 7,0 *г*. Смешанная проба с исходным (I) депрессии температуры плавления не давала. В поглотительных склянках Тищенко формальдегида не обнаружено. В реакционной массе обнаружено 0,50 *г* формальдегида (по методу Риппера [6]), что соответствует 2,5 *г* N-метилолпирролидона.

6. Синтез N-хлорметилпирролидона. К охлажденной до 8° смеси 9,6 *г* (I) и 15 *мл* бензола (полного растворения нет) прибавляли по каплям 12 *г* тионилхлорида в течение 45 мин. (температура не превышала 15°). В вакууме при (80—100 *мм*) отгоняли бензол. Остаток разгоняли при 5 *мм*. Выделяли 9,77 *г* N-хлорметилпирролидона (выход 87,3%) с т. кип. 103,5—104,5 (5 *мм*); n_D^{23} 1,5024. После второй перегонки т. кип. 96—96,5° (3,7 *мм*); n_D^{20} 1,5022; d_4^{20} 1, 2381; найдено *MR* 31,86; %Cl 26,50; 26,71 (по Кариусу); для C_5H_8ONCl вычислено *MR* 31,90; %Cl 26,53.

7. Синтез N-хлорметилкапролактама. Аналогично получен N-хлорметилкапролактам с выходом 70—75% с т. кип. 118—120° (3,5—4 *мм*);, n_D^{20} 1,5098; d_4^{20} 1,1814; найдено *MR* 40,91; %Cl 21,96; 21,95 (по Кариусу), для $C_7H_{12}ONCl$ вычислено *MR* 41,14; %Cl 21,93; для $C_7O_{12}ONCl$ вычислено *MR* 41,14; %Cl 21,93.

8. Определение содержания хлора в N-хлорметиллактамах методом титрования (по Фольгардту). В коническую колбу помещали навеску исследуемого N-хлорметиллактама, гидролизующий агент и выдерживали в течение определенного отрезка времени при данной температуре. В случае щелочной среды перед титрованием раствор нейтрализовали, затем прибавляли 0,1 *N* раствор азотнокислого серебра и избыток его оттитровывали 0,1 *N* раствором роданистого калия в присутствии железо-аммиачных квасцов. Результаты определений приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция взаимодействия 30%-ного водного раствора формальдегида с лактамами. С хорошим выходом выделены N-метилолпирролидон и N-метилолкапролактам.

2. При действии тионилхлорида на N-метилоллактамы получены: N-хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактам. Показано, что атом хлора в этих соединениях легко омыляется водой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 596, 210 (1955).
2. J. W. Breitenbach, E. Wolf, Monatsch. 87, 367 (1956).
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 762.
4. R. E. Benson, T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2115 (1948); N. Tokura, R. Oda, Bull Inst. Phys. Chem. Research., Chem. Ed. 24, 14 (1947); Chem. Abstrs. 43, 2176 (1949).
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1457.
6. M. Ripper, Monatsch. 21, 1079 (1900).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, Н. А. ГЕРШТЕЙН и В. М. КАРАВАЕВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 22. О РЕАКЦИИ ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИДА С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

В ранее опубликованных сообщениях [1—3] показано, что винилсульфиды обладают довольно высокой активностью в реакциях свободно-радикального характера, таких, как присоединение меркаптанов и сероводорода против правила Марковникова, полимеризация под влиянием света, кислорода и динитрила азоизомасляной кислоты. Однако совершенно непонятным казалось отношение винилсульфидов к перекиси бензоила. Последняя вызывает лишь незначительную полимеризацию, а характер образующихся продуктов не был детально установлен.

Настоящее сообщение посвящено вопросу о взаимодействии винилэтилсульфида с перекисью бензоила. Ранее было показано [4,5], что в среде винилалкиловых (и ариловых) эфиров распад перекиси бензоила носит экзотермический характер, но протекает достаточно быстро лишь при предварительном нагревании. В зависимости от соотношения исходных компонентов образуются смеси, содержащие низкомолекулярные теломеры в различных соотношениях. Реакция перекиси бензоила с винилэтилсульфидом имеет несколько иной характер: она резко экзотермична, начинается без предварительного нагревания, причем, независимо от исходной концентрации перекиси, образуется практически единственный продукт реакции — соответствующий тиоацилаль (1-этилмеркапто-1,2-дибензоатэтан) (табл. 1)

$$(C_6H_5COO)_2 + CH_2 = CHSC_2H_5 \rightarrow C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{cases} \quad (1)$$

Таблица 1

Характер продуктов реакции Bz_2O_2 и $CH_2 = CHSC_2H_5$

Концентрация в мол.% Bz_2O_2	Выход продукта присоединения в % от теорет. *	Найдено для продуктов реакции** в %			Найдено	
		C	H	S	мол. вес (криоск.)	*MR*
1	111,4	63,20	5,79	11,70	219	
		62,98	5,80	11,73	223	91,19
15	100,4	65,21	5,53	9,59	216	91,09
		65,08	5,48	9,79	218	
25	99,0	65,44	5,61	9,86		91,02
		65,21	5,53	9,64		

* Считая на образование мономерного продукта присоединения.

** Вычислено для $C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{cases}$ %: C 65,44; H 5,49; S 9,70; мол. вес. 330,4; *MR* 89,12.

Логичнее всего предположить, что, как и в других случаях [4,6], реакции предшествует симметричный распад перекиси на два бензоатных радикала. Последние затем настолько быстро реагируют с молекулами винилсульфида, что в продуктах реакции совершенно не обнаруживается углекислота, характеризующая процесс распада бензоатных радикалов в других средах [6,7]. Тогда весь процесс может быть описан системой цепных реакций:

$$C_6H_5COO' + CH_2=CHSC_2H_5 \rightarrow C_6H_5COOCH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \qquad (2)$$

$$C_6H_5COOCH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \xrightarrow[\text{прод. цепи}]{(C_6H_5COO)_2} C_6H_5COOCH_2CH\begin{matrix} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COO' \text{ и т. д.} \qquad (3)$$

$$C_6H_5COOCH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \xrightarrow[\text{обрыв цепи}]{C_6H_5COO'} C_6H_5COOCH_2CH\begin{matrix} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} \qquad (4)$$

$$C_6H_5COOCH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 + CH_2=CHSC_2H_5 \rightarrow C_6H_5COOCH_2\underset{SC_2H_5}{CH} - CH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \qquad (5)$$

$$C_6H_5COOCH_2\underset{SC_2H_5}{CH} - CH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \xrightarrow[\text{обрыв цепи}]{C_6H_5COO'} C_6H_5COOCH_2\underset{SC_2H_5}{CH} - CH_2CH\begin{matrix} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} \qquad (6)$$

$$C_6H_5COOCH_2\underset{SC_2H_5}{CH} - CH_2\underset{|}{C}HSC_2H_5 \xrightarrow[\text{прод. цепи}]{(C_6H_5COO)_2} C_6H_5COOCH_2\underset{SC_2H_5}{CH} - CH_2CH\begin{matrix} SC_2H_5 \\ OCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COO' \text{ и т. д.} \qquad (7)$$

Данные табл. 1 показывают, что даже при низких концентрациях перекиси (1%) процесс теломеризации носит подчиненный характер. Такой цепной процесс должен характеризоваться малой скоростью роста цепи (уравнение 5) и очень большой скоростью ее переноса (ур. 3,7). Возможно, что эта реакция носит характер прямого межмолекулярного взаимодействия и не нуждается для своего инициирования в образовании свободных радикалов. Как бы то ни было, перекись бензоила быстро расходуется в среде винилсульфидов с образованием продуктов присоединения, а поэтому и не должна вызывать их заметной полимеризации. Действительно, выходы и молекулярные веса полимеров винилэтилсульфида, полученных в присутствии 0,2% перекиси бензоила и в отсутствие катализатора (при нагревании), различаются не очень существенно (табл. 2).

Таблица 2

Полимеризация винилэтилсульфида
(100 час., 60°)

Инициатор в вес.%	Выход полимера в %	Мол. вес * полимера
0,2% Bz_2O_2	9,4	9 000
Отсутствует	7,0	1 500

* Определяется методом титрования концевых групп [8].

Продукт присоединения Bz_2O_2 к винилэтилсульфиду — 1-этилмеркапто-1,2-дибензоатэтан — является чрезвычайно неустойчивым и отщепляет бензойную кислоту при длительном стоянии, а также при нагревании, поэтому не может быть перегнан без разложения даже при давлениях порядка 10^{-5} *мм*. Частичная диссоциация наблюдается, очевидно, и в рас-

творах, так как молекулярный вес, определяемый криоскопически, всегда значительно занижен (табл. 1).

Строение этого вещества было доказано на основании ряда его превращений в соответствии с уравнениями, приведенными ниже

$$C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases}SC_2H_5\\OCOC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-C_6H_5COOH} C_6H_5COOCH=CHSC_2H_5 \quad (8)$$

$$\xrightarrow[H^{\cdot}]{C_2H_5OH} C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5SH + C_6H_5COOH + C_6H_5COOC_2H_5 \quad (9)$$

$$\xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOCH_2-CHO + C_2H_5SH + C_6H_5COOH \quad (10)$$

Для доказательства строения полученного тиоацилаля была также сделана попытка использовать реакцию его расщепления сулемой, ранее применявшуюся с этой же целью для тиоацеталей [9] и винилсульфидов [3]. Однако, как показывает эксперимент, эта реакция не идет количественно по ожидаемому уравнению (11)

$$C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases}SC_2H_5\\OCOC_6H_5\end{cases} + HgCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5COOCH_2CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5SHgCl + HCl + C_6H_5COOH. \quad (11)$$

Меркурхлорид этилмеркаптана образуется с выходом не более 50%; одновременно образуется значительно большее, чем следует по уравнению, количество бензойной кислоты (частично в виде этилбензоата). Радикал бензоат, по-видимому, стабилизирует меркаптоалкильный радикал, стоящий у соседнего углеродного атома в реакциях, связанных с отщеплением меркаптидного иона. Так, для полученного нами 1-этилмеркапто-2-бензоатэтилена (уравнение 8) также не удается довести расщепление сулемой до конца и использовать эту реакцию для его количественного определения. С другой стороны, нагревая этилмеркапто-1,2-дибензоатэтан с подкисленным спиртом в мягких условиях (60—65°), мы обнаружили в реакционной смеси не только продукт полной переэтерификации—1,1-диэтокси-2-бензоатэтан (уравнение 9), но и 1-этилмеркапто-2-бензоатэтилен. В более жестких условиях (при 80—82°) образуется больше продукта полной переэтерификации (т. е. 1,1-диэтокси-2-бензоатэтана).

Несколько проведенных нами опытов показали, что диалкилпероксиды реагируют с винилсульфидами совершенно по иному, чем диацилпероксиды. При нагревании эквимолярной смеси дитретичнобутилпероксида с винилэтилсульфидом был получен (при 100°) его полимер и не было найдено никаких продуктов присоединения. Эти данные согласуются с имеющимися кинетическими [10] и химическими [11] сведениями о независимости характера распада дитретичнобутилпероксида от природы среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: $CH_2=CHSC_2H_5$, т. кип. 90,5—91° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5760; d_4^{20} 0,8767; $(C_6H_5COO)_2$, т. пл. 102,5—103° (99,5—100%); $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$, т. кип. 108—110°; n_D^{20} 1,3895 [11, 12].

Взаимодействие винилэтилсульфида с Bz_2O_2. Опыты проводились в трехгорлой колбе с перемешиванием в токе сухого азота; летучие продукты и CO_2 улавливались в змеевиковые ловушки, охлажденные до —70°, и аскаритовые трубки. Все опыты проводились сначала при охлаждении, так как в противном случае реакция принимала настолько бурный характер, что сопровождалась выбросом продуктов через холодильник.

8,04 *г* Bz_2O_2 было помещено в колбу с мешалкой и охлаждено ледяной водой, после чего быстро при продолжающемся охлаждении и перемешивании добавлено 17,0 *г* винилэтилсульфида (15 мол.% перекиси в реакционной смеси). Во время растворения перекиси температура поддерживалась в интервале 2—20°. Растворение окончилось за 2 часа. После этого реакционная смесь была оставлена на ночь. На следующий день непрореагировавший винилэтилсульфид был отогнан в вакууме при комнатной температуре, а остаток в колбе доведен в вакууме (1 *мм*) до постоянного веса (вес остатка 10,8 *г*, 99,0% от теорет.). Характеристика остатка без разгонки: найдено: n_D^{20} 1,5556; d_4^{20} 1,1620; *MR* 91,09; мол. вес 216, 218; %: C 65,21; 65,08; H 5,53; 5,48; S 9,59; 9,79. Вычислено для $6F$ $C_{18}H_{18}O_4S$: *MR* 89,12; мол. вес 330,4; %: C 65,44; H 5,49; S 9,70.

Полученный 1-меркапто-1,2-дибензоатэтан (I) не может быть перегнан без разложения. При разгонке в вакууме 1,5 *мм* наблюдалось сначала выделение бензойной кислоты, а затем из 10 *г* продукта была собрана фракция с т. кип. 160—200° (5,2 *г*), перегонявшаяся без видимого разложения. Эфирный раствор фракции был промыт слабым раствором $NaHCO_3$ для удаления извлеченной бензойной кислоты, эфир отогнан. После этого было найдено: n_D^{20} 1,5680; d_4^{20} 1,1692; *MR* 90,38; мол. вес 249, 236; %: C 64,80; 64,63; H 5,57; 5,49; S 10,09; 10,19.

При попытке разгонки продукта в высоком вакууме (10^{-5} *мм*) наблюдалось еще более глубокое разложение, что связано, очевидно, с длительным нагреванием. В дальнейшем все реакции изучались на неразогнанном продукте.

Взаимодействие (I) с 2,4-динитрофенилгидразином. 0,78 *г* (I) в 5—6 *мл* спирта добавлялись к 1,5 *г* 2,4-динитрофенилгидразина, растворенных при нагревании в 4,5 *мл* концентрированной H_2SO_4 и разбавленных при охлаждении 8—10 *мл* спирта. Тотчас выпал объемистый осадок, из которого получено 8,04 *г* 2,4-динитрофенилгидразона (94%), т. пл. 179,5—180°. Смешанная проба с ранее полученным 2,4-динитрофенилгидразоном β-бензоатацетальдегида, [4], депрессии температуры плавления не давала. Найдено: %: N 16,19; 16,38. Вычислено для $C_{15}H_{12}N_4O_6$%: N 16,27.

1-Этилмеркапто-2-бензоатэтилен (II): 11, 7 *г* (I) нагрето в течение 4 час. при 75—80° в среде 50 *мл* пиридина. Пиридин отогнан в вакууме, остаток разбавлен серным эфиром и промыт водным $NaHCO_3$ для удаления бензойной кислоты. После удаления эфира остаток нагрет в вакууме при температуре бани 180° в течение 6 час. для завершения отщепления бензойной кислоты. После многократных операций промывкой водным бикарбонатом и разгонки в вакууме получено 1,8 *г* (24,8% от теорет.) 1-этилмеркапто-2-бензоатэтилена (II) с т. кип. 147—149° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,1244; найдено *MR* 58,96; вычислено *MR* 58,27. Найдено %: C 63,22; 63,30; H 5,82; 5,84; S 15,35; 15,34. $C_{11}H_{12}O_2S$. Вычислено %: C 63,42; H 5,81; S 15,39

Продукт (II) дает положительную реакцию с сулемой в спирте на присутствие группировки $>C=CHSR$ (3). С динитрофенилгидразином дает динитрофенилгидразон β-бензоатацетальдегида с т. пл. 179,5—180°.

Реакция 1-этилмеркапто-1,2-дибензоатэтана (I) с водой. 4,2 *г* (I) и 5 *мл* воды нагрето на кипящей водяной бане в запаянной ампуле (8 час.). Продукты гидролиза извлечены серным эфиром, вытяжка высушена $MgSO_4$. Смесь эфира и образовавшегося этилмеркаптана отогнана в вакууме и собрана в хорошо охлаждаемую ловушку. Титрованием эфирного раствора найдено (сулемовым методом [13]) 0,94 *г* этилмеркаптана (теоретически 0,8 *г*). Из остатка путем обработки 5%-ным водным бикарбонатом и подкисления выделено 1,4 *г* (90,3% от теорет.) бензойной кислоты. Остаток имел альдегидную реакцию. При обработке солянокислым 2,4-динитрофенилгидразином, по Идлесу (14), дает гидразон в виде двух форм кристаллов (после перекристаллизации из смеси спирта и этилацетата)

с т. пл. 187,5—187,8° (желтая модификация) и т. пл. 175,5—176,6° (красная модификация). Обе модификации не давали депрессии точки плавления в смеси с ранее полученным динитрофенилгидразоном β-бензоатацетальдегида.

Переацетализация 1-этилмеркапто-1,2-дибензоатэтана (I). 34,3 *г* (I) и 85 *мл* 1%-ного спиртового раствора HCl нагревались в течение 3 час. при 80—81° в трехгорлой колбе с перемешиванием. Спирт и образовавшийся этилмеркаптан испарены в вакууме при комнатной температуре. Остаток весил 35,7 *г*. Бензойная кислота удалена промывкой бикарбонатом (выход 11,1 *г*, 96,7% от теорет.). При разгонке оставшихся нейтральных продуктов (24 *г*) получено 10,2 *г* этилбензоата с т. кип. 76—79° (6 *мм*) и 5,9 *г* вещества с т. кип. 142—144° (6 *мм*). После повторной разгонки эта фракция имела: т. кип. 125—126° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 1,0613; найдено *MR* 65,16; мол. вес 212,5; 215,2; %: C 64,99; 64,93; H 7,51; 7,39; S 1,98; 2,50. Вычислено для $C_{13}H_{18}O_4$ *MR* 63, 58; мол. вес. 238,27; %: C 65,51; H 7,61. Литературные данные [4] для 1,1-диэтокси-2-бензоатэтана (III): т. кип. 123—125° (2 *мм*); n_D^{20}1,4886; d_4^{20} 1,0433. Полученный ацеталь содержит, очевидно, небольшие примеси (∼15%) тиоэфира (II) аналогично ранее найденному для переацетализации продукта присоединения Bz_2O_2 к винилбутиловому эфиру[4]. В более мягких условиях переацетализации (нагревание при 60—62° с небольшим избытком спиртового HCl) была получена смесь, содержащая еще большее количество (II) (∼50%); т. кип. 145—148° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 1,095; найдено %: C 63,28; 63,32; H 7,08, 7,07; S 7,76, 7,96.

Реакция 1-меркапто-1,2-дибензоатэтана (I) с $HgCl_2$. Смесь из 6,6 *г* (I) (0,02 *моль*) и 5,5 *г* сулемы (0,02 *моль*) и 35 *мл* спирта встряхивалась при комнатной температуре 12 час., после чего оставлена еще на 35 час. Осадок отфильтрован и промыт серным эфиром. Вес осадка 2,45 *г* (45% от теорет.). По свойствам (неплавкость, трудная растворимость) осадок соответствует меркурхлориду этилмеркаптана. После перекристаллизации из диоксана найдено %: C 8,28; 8,05; H 1,65; 1,61. Вычислено для C_2H_5SHgCl %: C 8,08; H 1,70.

От жидких продуктов реакции отогнаны растворители, после чего при промывке водным бикарбонатом с последующим подкислением водного раствора выделено 2,1 *г* бензойной кислоты (85% от теорет.). При перегонке остатка получено 1,6 *г* этилбензоата с т. кип. 89—90° (8 *мм*); остаток при дальнейшей разгонке разлагался.

Взаимодействие винилэтилсульфида с дитретичнобутилпероксидом. В трехгорлой колбе с мешалкой нагрето 9,3 *г* винилэтилсульфида (0,1 *моль*) и 14,9 (0,1 *моль*) пероксида (7 час. при 58—60°). При разгонке получено 18,2 *г* исходных продуктов с т. кип. 95—109° при атмосферном давлении и 2,9 *г* полимерного остатка.

Непрореагировавшие продукты запаяны в ампулу и нагреты на кипящей водяной бане в течение 7 час. Выделено 12,3 *г* непрореагировавшей перекиси с небольшой примесью винилэтилсульфида (т. кип. 105—108,5°; n_D^{20} 1,3900) и 4,7 *г* полимера. Общий выход полимера 7,6 *г* (81,7%). После переосаждения полимер имел мол. вес 1300; 1350 (криоскопически в бензоле); найдено %: C 54,7; 54,76; H 9,02; 9,11; S 35,88; 35,94. $(C_4H_8S)_n$. Вычислено %: C 54,54; H 9,09; C 36,30.

ВЫВОДЫ

1. Перекись бензоила быстро и количественно присоединяется к винилэтилсульфиду с образованием 1-меркапто-1,2-дибензоатэтана, что объясняет, почему она не может быть использована как инициатор при полимеризации винилсульфидов.

2. Дитретичнобутилпероксид вызывает полимеризацию винилэтилсульфида с образованием низкомолекулярного полимера, но не дает с ним продуктов присоединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Сообщения о научных работах чл. ВХО им. Менделеева, вып. 3, (1955), стр. 21; М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1230.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 526.
3. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 517.
4. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, Докл. АН СССР 103, № 2, 265 (1955).
5. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 368.
6. W. E. Kass, J. Amer. Chem. Soc., 69, 500 (1947); Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии 27, 426 (1953).
7. W. A. Waters, The Chemistry of the Free Radicals, Oxford, 1948, стр. 726.
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и В. М. Караваева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 621.
9. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 438, 560.
10. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1336 (1948).
11. N. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, J. Amer. Chem. Soc. 76, 450 (1954).
12. N. A. Micas, O. M. Surgenov, J. Amer. Chem. Soc. 68, 205 (1946); А. П. Мещеряков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 742.
13. J. S. Sampey, E. E. Reid, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3404 (1932).
14. H. A. Iddless, C. E. Jakson, Industr. Engng. Chem. (Anal.) 6, 456 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ и Ю. П. ЕГОРОВ

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 И ЕГО НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ НА Pt- И Pd-ЧЕРНЯХ

Последовательность гидрирования непредельных связей в циклических диенах детально не изучалась. Нами установлено, что непредельные связи циклопентадиена в присутствии Pd-черни гидрируются последовательно, а на Pt-черни—одновременно [1]. Хюккель [2] указывает, что при каталитическом гидрировании циклогексадиена-1,3 реакцию не удавалось остановить на стадии циклогексена. Казанский с сотрудниками [3,4] установили, что циклогексадиен-1,3 и циклогексадиен-1,4 легко гидрируются образующимся при разложении гексаммиаката кальция активным водородом до циклогексена, который далее не восстанавливается. Смит и Меривезер [5] нашли, что на катализаторе Адамса циклогексадиен-1,3 гидрируется быстрее, чем изомер -1,4. Возможность одновременного протекания реакции необратимого катализа циклогексадиена не исследовалась.

Как известно, необратимый катализ циклогексадиенов-1,3 и 1,4 на Pd- и Pt-катализаторах впервые был открыт Зелинским и Павловым [6] которые установили, что процесс идет в две стадии:

$$2C_6H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_{10}; \qquad (1)$$

$$3C_6H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 2C_6H_{12}, \qquad (2)$$

причем стадия (2) протекает значительно медленнее стадии (1). Циклогексадиен пропускался над катализатором в атмосфере углекислого газа и возможность его гидрирования исключалась. Обзор работ по необратимому катализу дан в монографии Левиной [7].

В настоящей работе превращение циклогексадиена изучалось в условиях, при которых обе реакции — гидрирование и необратимый катализ — могли протекать одновременно. Полученные результаты показывают, что в присутствии Pt- и Pd-катализаторов при 25° присоединение водорода к циклогексадиену-1,3 протекает последовательно, в две стадии: сначала образуется циклогексен и лишь затем — циклогексан. Одновременно протекает реакция необратимого катализа с образованием циклогексена и бензола:

$+H_2$ $+H_2$ (3)

$H_2\uparrow$

$+$ (4)

Соотношение скоростей обеих реакций зависит от природы катализатора. В присутствии Pt-черни превалирует реакция гидрирования, а на Pd-черни — необратимый катализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование проводилось при 25° и атмосферном давлении в стеклянной утке длиной 180 *мм* и диаметром 30 *мм*. Число качаний утки составляло 900—1000 в минуту при длине хода 12,7 *см*. Для гидрирования обычно бралось ~ 0,002 *моль* вещества. Pt- и Pd-черни получались восстановлением водных растворов хлористых солей платины и палладия формалином в щелочной среде. Применялся электролитический водород, освобожденный от кислорода. Температура во время опыта поддерживалась постоянной с точностью до ±0,1° при помощи ультратермостата. До внесения в утку циклогексадиена катализатор в течение 20 мин. донасыщался водородом при той же скорости встряхивания и температуре, что и при гидрировании. Более подробно методика описана ранее [8]. Так как реакция гидрирования протекает с большой скоростью, расход водорода замерялся через каждые 30 сек. Полученные результаты изображались на кинетических кривых, на которых по оси ординат отложена скорость поглощения водорода в миллилитрах за 0,5 мин., а по оси абсцисс — суммарный объем израсходованного в реакции водорода в миллилитрах.

Циклогексадиен-1,3 готовился дегидратацией цис-хинита (полученного гидрированием гидрохинона) в присутствии сульфата магния по методике, описанной Зелинским [9]. Полученный продукт был подвергнут двукратному фракционированию над металлическим натрием на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Для гидрирования была взята фракция, характеризующаяся следующими константами: т. кип. 79,5—80,5° (747 *мм*); d_4^{20} 0,8368; n_D^{20} 1,4700; найдено *MR* 26,68; вычислено для $C_6H_8(F_2)$ *MR* 26,77. Литературные данные для циклогексадиена-1,3: т. кип. 80,5; d_4^{20} 0,8376; n_D^{20} 1,4700; *MR* 26,77 [10].

Приготовленный циклогексадиен был исследован методом комбинационного рассеяния света. Известно, что в спектре бензола имеется очень интенсивная линия 992 $см^{-1}$ [11], по которой можно определить десятые доли процента бензола в смеси. В полученном нами спектре кроме частот циклогексадиена-1,3 в этой области наблюдалась линия 994 $см^{-1}$, интенсивность которой была одинакова с соседней частотой 950 $см^{-1}$. По данным работы [11] линии 994 и 950 $см^{-1}$ принадлежат циклогексадиену-1,3, однако в другом исследовании [12] частота 994 $см^{-1}$ для циклогексадиена не приводится. Если частота 994 $см^{-1}$ действительно не принадлежит циклогексадиену-1,3, то из сопоставления интенсивности линии бензола 992 $см^{-1}$ и линии спектра циклогексадиена, приготовленного нами, следует, что в этом препарате содержится ~5—6% бензола. Если же частота 994 $см^{-1}$ принадлежит циклогексадиену-1,3, то бензол в нашем препарате отсутствует.

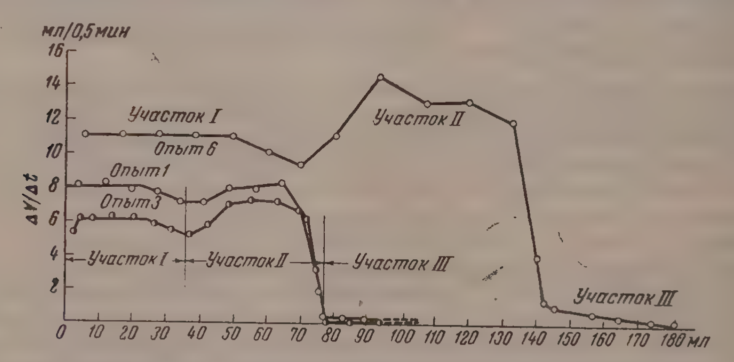
Необходимо отметить, что формалитовая реакция на бензол в циклогексадиене была отрицательной.

Для установления последовательности гидрирования связей циклогексадиена мы комбинировали кинетический метод с аналитическим. В момент присоединения 50% водорода, расходуемого в реакции гидрирования циклогексадиена, перемешивание прекращалось, и в гидрюре определялось наличие циклогексадиена. Оказалось, что циклогексадиен-1,3 удобно определять комбинированием реактива Байера [13] на циклогексадиен (концентрированная серная кислота и этиловый спирт) с реактивом Афанасьева [14] на циклопентадиен (ледяная уксусная кислота, хлороформ и серная кислота). К исследуемому раствору добавляется 1 *мл* 96%-ного этилового спирта в случае гидрирования диена в гептане или циклогексане, затем по 2 *мл* ледяной уксусной кислоты и хлороформа, цилиндр встряхивается и при охлаждении постепенно (по каплям) приливается концентрированная серная кислота: 2—3 *мл* для реакции в углеводородной среде и 10—12 *мл* для реакции в спиртовой среде. Эта реакция позволяет обнаружить диен при содержании 1% его в растворе.

Параллельно проводились контрольные анализы с исходным раствором циклогексадиена, примерно той же концентрации, что и исследуемый раствор.

Образующийся при необратимом катализе циклогексадиена бензол качественно определялся реакцией с формалином. Для его количественного определения снимались ультрафиолетовые спектры. При проведении формалитовой реакции в условиях наших опытов, в которых не более 0,1 *мл* бензола находится в 5—10 *мл* 96%-ного этилового спирта, при добавлении серной кислоты на стенках цилиндра появляется розово-коричневое окрашивание, а на дне — темно-красно-коричневое. Однако при встряхивании окраска исчезает, раствор становится мутным и появляются почти бесцветные, долго не осаждающиеся хлопья. Поэтому при проведении качественных реакций на бензол параллельно проводились контрольные анализы с бензолом.

Гидрирование циклогексадиена-1,3 в присутствии Pt-черни. Из фиг. 1 видно, что кинетические кривые имеют сложный характер; на них можно различить три участка. На первых двух участках водород поглощается с большой скоростью, а на третьем — очень медленно. Объем водорода, поглощенного на первых двух участках, ниже теоретически необходимого для исчерпывающего гидрирования взятой навески циклогексадиена в циклогексан. Можно было предположить, что три участка кинетической кривой соответствуют скорости гидрирования последовательно: циклогексадиена, циклогексена и бензола. Это удалось подтвердить следующим путем. В условиях опыта, т. е. при 25° и атмосферном давлении



Фиг. 1. Гидрирование циклогексадиена-1,3 в присутствии Pt-черни: в 96%-ном этиловом спирте — опыты 1 и 3; в н. гептане — опыт 6

водорода, бензол гидрируется с очень малой скоростью. Следовательно, резкое снижение скорости поглощения водорода в процессе при переходе от второго к третьему участку кинетической кривой соответствует моменту, когда завершилось гидрирование циклогексадиена и образовавшегося в реакции необратимого катализа циклогексена и началось гидрирование бензола. Зная величину взятой навески циклогексадиена, теоретически необходимый для исчерпывающего гидрирования ее объем водорода и объем водорода, поглощенный к моменту крутого перелома на кинетической кривой, можно вычислить количества бензола и циклогексена, образующиеся в реакции необратимого катализа по уравнению (1). Так как циклогексен в условиях опыта гидрируется с поглощением теоретически необходимого объема водорода, то необратимый катализ по реакции (2) не имеет места. Полученные данные позволяют вычислить степень превращения взятой навески циклогексадиена в направлении необратимого катализа и по разности — в реакции гидрирования. Если гидрирование двойных связей циклогексадиена протекает последовательно, то в момент, соответствующий поглощению половины объема водорода, расходуемого в реакции гидрирования, диен должен отсутствовать в растворе.

Гидрирование в 96%-ном этиловом спирте. Как видно из фиг. 1 (опыт № 1), вначале водород поглощается с постоянной скоростью. Это — первый участок кривой. В конце этого участка наблюдается небольшой спад. На втором участке кинетической кривой реакция также протекает с почти постоянной скоростью. На третьем участке водород поглощается очень медленно, и поэтому реакция, как правило, не доводилась до конца. Кинетическая кривая в повторном опыте на одной и той же порции катализатора (опыт № 2) имеет такой же характер. При уменьшении количества катализатора в 1,5 раза (опыт № 3) скорость поглощения водорода снизилась также примерно в 1,5 раза. В этих опытах расход водорода на первых двух участках кривой составил 75—78% необходимого для полного гидрирования взятой навески циклогексадиена-1,3 (вычислено 98,3—102,7 *мл*). Качественная реакция на циклогексадиен-1,3 в конце второго участка (в параллельном опыте) была отрицательна, а на бензол — положительна.

Дальнейшее исследование показало, что уже в момент, соответствующий началу второго участка кривой, т. е. после присоединения 37,2 *мл* водорода, реакция на диен-1,3 отрицательна. Следовательно, гидрирование циклогексадиена-1,3 полностью заканчивается на первом участке кинетической кривой, и второй участок кривой соответствует гидрированию только циклогексена. Поэтому суммарный объем водорода, поглощенного на первом и втором участках кинетической кривой, соответствует расходу водорода на гидрирование части циклогексадиена до циклогексана, а также на гидрирование циклогексена, образовавшегося в реакции необратимого катализа диена. Разность, полученная вычитанием объема водорода, поглощенного на первых двух участках кривой из теоретически необходимого для исчерпывающего гидрирования взятой навески циклогексадиена, соответствует объему водорода, требуемому для гидрирования бензола, образующегося в реакции (1). Результаты расчета сведены в таблицу, из которой видно, что ~30% диена подвергается необратимому катализу, а 70% — гидрированию.

Чтобы решить вопрос о последовательности гидрирования циклогексадиена, необходмио найти, какой объем водорода расходуется в направлении гидрирования (3). Для этого из объема водорода, фактически поглощенного на первом и втором участках, вычитается объем его, расходуемый на гидрирование циклогексена, образовавшегося в реакции необратимого катализа (4). Если гидрирование циклогексадиена протекает последовательно, в две стадии (3), то после поглощения половины водорода, расходуемого в этом направлении, циклогексадиен должен исчезнуть из раствора. Для проверки этого положения были проведены опыты, в которых после поглощения определенного, заранее вычисленного объема водорода, реакция прерывалась, и в гидрюре качествено определялось наличие диена. В параллельном опыте после присоединения 37,2 *мл* водорода, что составляет 108,4% от теорет., реакция на диен действительно была отрицательной. Таким образом, аналитически и кинетически подтверждено, что сопряженные двойные связи циклогексадиена последовательно присоединяют водород.

Гидрирование в н. гептане. Кинетические кривые гидрирования циклогексадиена-1,3 в н. гептане, в общем, имеют такой же характер, как и при гидрировании в спиртовой среде. Как видно из фиг. 1, скорость реакции на первых двух участках в гептане выше, чем в спиртовой среде (опыты № 4—6). Весь объем водорода, необходимый для превращения циклогексадиена и циклогексена в циклогексан, поглощается за 4—6 мин. На первом участке реакция протекает по нулевому порядку (опыт № 6). Реакции гидрирования здесь сопутствует процесс перераспределения водорода (~30%). Наличие бензола в продуктах реакции доказано как реакцией с формалином, так и оптическим методом. Гидрюр, полученный в опыте № 4, после присоединения 81 *мл* водорода (82,5%), когда в растворе могли содержаться только бензол и циклогексан, был подвергнут оптиче-

Таблица

Гидрирование циклогексадиена-1,3 в присутствии Pt- и Pd-черней

(температура — 25°; объем растворителя — 10 *мл*; скорость перемешивания — 900 качаний в 1 мин.)

№ опыта	Вес диена в *г*	Количество катализатора в *г*	Растворитель	Атмосферное давление в *мм* рт. ст.	Расход водорода в *мл*		Степень превращения диена в реакциях		Расход водорода на гидрирование в *мл*	
					теоритический	фактический	гидрирования в %	необратимого катализа в %	циклогексена, образовавшегося в реакции необратимого катализа	циклогексадиена до циклогексена (вычисленный)
				Катализатор Pt-чернь						
1	0,1541	0,1006	96%-ный C_2H_5OH	751,8	98,3	82,4	71	28	7,0	35,1
2	0,1541	оп. 1	Тот же	751,8	98,3	79,0	72	27	6,8	35,5
3	0,1562	0,0703	"	730,0	102,7	98,6	66	33	8,5	34,3
4	0,1517	0,0500	н. Гептан	741,5	98,2	81,0	70	29	7,2	34,7
5	0,1517	оп. 4	Тот же	741,5	98,2	92,9	66	33	8,1	32,8
6	0,3012	0,0494	"	754,8	191,4	181,1	68	31	15,3	65,1
7	0,0744	оп. 5	"	754,7	47,3	41,2	72	29	3,3	17,0
				Катализатор Pd-чернь						
8	0,1517	0,1006	96%-ный C_2H_5OH	741,1	98,2	43,0	21	79	19,4	10,4
9	0,1517	оп. 8	Тот же	741,1	98,2	46,6	25	74	18,3	12,5
10	0,1530	0,0619	н. Гептан	758,3	96,7	52,7	29	70	17,3	14,1

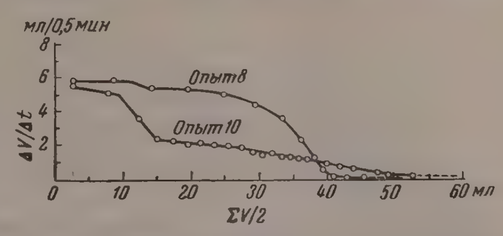
скому анализу. Снятие ультрафиолетового спектра показало, что в 10 *мл* гидрюра содержится 0,0175 *г* бензола. Расчет показывает, что в результате необратимого катализа должно было образоваться 0,0217 *г* бензола. По полученной кинетической кривой можно рассчитать, что к моменту прекращения реакции бензол уже частично прогидрировался и при этом израсходовалось 4,4 *мл* водорода, что соответствует 0,00442 *г* бензола. Следовательно, в растворе должно было остаться 0,0217—0,0044 = 0,0173 *г* бензола.

На основании полученных данных о степени превращения диена в реакции гидрирования (3) было проведено его качественное определение в параллельных опытах. В одном из них, параллельном опыту № 7, было установлено наличие диена в растворе после присоединения 15,1 *мл* водорода, что составляет 88,8% требуемого для превращения в циклогексен, и отсутствие его после поглощения 20 *мл* (117,6% требуемого). В последующих опытах диен отсутствовал в растворе в момент перехода от первого участка кривой ко второму, т. е. и в растворе гептана гидрирование двойных связей циклогексадиена-1,3 протекает последовательно. Скорость реакции и характер кинетической кривой не изменились при увеличении количества циклогексадиена-1,3 вдвое (опыт № 6).

Гидрирование циклогексадиена-1,3 в присутствии Pd-черни. Полученные результаты приведены в таблице и на фиг. 2. В опыте № 10 в н. гептане поглотилось 52,7 *мл* водорода, что составляет 54,5% от необходимого для исчерпывающего гидрирования взятой навески диена (0,1530 *г*). Далее гидрирование практически не идет. Отдельным опытом было установлено, что бензол в этих условиях на Pd-черни действительно гидрируется с очень малой скоростью (0,1—0,3 *мл/мин*). Расчет показывает, что только 29% диена подвергается гидрированию, а 71% — необратимому катализу. Перелом на кинетической кривой соответствует моменту присоединения 14,1 *мл* водорода. Качественными реакциями было установлено, что циклогексадиен-1,3 еще обнаруживается в растворе после поглощения 12,8 *мл* водорода, что составляет 90,8% от требуемого для превращения в циклогексен, но исчезает после поглощения 14,2 *мл* водорода.

Таким образом, исчезновение циклогексадиена-1,3 соответствует моменту появления точки перегиба на кинетической кривой, т. е. последовательный характер процесса гидрирования диена на Pd-черни также фиксируется кинетически.

В 96%-ном этиловом спирте (опыты № 8—9) скорость гидрирования на первом и втором участках кинетической кривой несколько выше, чем в гептане (опыт № 10). Гидрирование практически прекратилось после поглощения 43—46 *мл* водорода, т. е. 43,8—46,8 % требуемого для полного гидрирования взятой навески циклогексадиена (0,1517 *г*). Качественная реакция на диен в этот момент была отрицательной. Расчет показывает, что 75—79 % диена претерпело необратимый катализ, а 21—25% —прогидрировалось. Отсюда на гидрирование диена до циклогексена должно израсходоваться 11—13 *мл* водорода. Именно этому моменту соответствует появление первого перелома на кинетической кривой. Второй перелом на кинетической кривой соответствует началу гидрирования бензола.



Фиг. 2. Гидрирование циклогекадиена-1,3 в присутствии Pt-черни: в 96%-ном этиловом спирте — опыт 8; в н. гептане — опыт 10

ВЫВОДЫ

1. Изучались последовательность гидрирования двойных связей циклогексадиена-1,3 и его необратимый катализ на Pt- и Pd-чернях.

2. В присутствии Pt- и Pd-черней в спирте и в н. гептане при 25° непредельные связи циклогексадиена-1,3 гидрируются последовательно. Сначала весь циклогексадиен-1,3 превращается в циклогексен, затем последний начинает присоединять водород с образованием циклогексана.

3. Гидрирование циклогексадиена-1,3 сопровождается реакцией перераспределения водорода с образованием циклогексена и бензола.

4. Соотношение скоростей реакций — гидрирование и необратимый катализ — зависит от природы катализатора. В присутствии Pt-черни преобладает гидрирование, а на Pd-черни — необратимый катализ.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Докл. АН СССР **112**, 83 (1957).
2. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, ИЛ, М., 1955, стр. 453.
3. Б. А. Казанский и Н. В. Смирнова, Изв. АН СССР. Отд. мат. естеств. н. **1937**, 547.
4. Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, Ж. общ. химии **8**, 642 (1938); Изв. АН СССР. Отд. мат. естеств. н. **1938**, 1065.
5. H. Smith, H. Meriwether, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 413 (1949).
6. Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Ber. **57**, 1066 (1924); **66**, 1420 (1933).
7. Р. Я. Левина, Успехи химии **11**, 18 (1942); синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, М., 1949.
8. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1171.
9. Н. Д. Зелинский, Я. И. Денисенко и М. С. Эвентова, Докл. АН СССР **1**, 5, 313 (1935).
10. Н. Д. Зелинский и А. И. Горский, Ж. русск. хим. о-ва. **40**, 1438 (1908).
11. Г. С. Ландсберг, Л. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, М., 1956.
12. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952, стр. 309.
13. A. Baeyer, Ber. **25**, 1840 (1892); Liebigs Ann. **278**, 95 (1894).
14. Б. Н. Афанасьев, Заводск. лаборатория, № 12, 1492 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. М. ЖУЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В 1911 г. Никодемус [1] исследовал термические превращения трихлорэтилена, пропуская его через нагретую до 700° кварцевую трубку, наполненную кусочками пемзы. В продуктах реакции было установлено присутствие дихлорметана, хлороформа, дихлорэтилена, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, несимм. тетрахлорэтана, пентахлорэтана, пентахлорбензола, гексахлорэтана и гексахлорбензола, а также соединения состава $C_4H_2Cl_6$. Впоследствии было найдено, что из трихлорэтилена в присутствии перекисей может быть получен его димер при значительно более мягких условиях. Так, Франк и Блэкхем [2] получили димер трихлорэтилена с выходом 61,5% путем кипячения трихлорэтилена с 1,2 мол.% перекиси бензоила в течение 96 час. В качестве инициатора димеризации применялся также α,α'-динитрил азоизомасляной кислоты [3], причем было показано, что димер аналогичен полученному с перекисью бензоила и представляет собой 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1.

В ряде патентов [4—9] описано получение димера трихлорэтилена под давлением в присутствии и в отсутствие перекисей при температурах до 300°. Клаассенс и Гисольф [10] нашли, что при 150° и давлении 10 000 *атм* трихлорэтилен претерпевает «взрывное» разложение, приводящее к карбонизации вещества. В наших работах [11, 12] были изучены термические превращения тетрахлорэтилена при высоких давлениях. Было показано, что димеризации тетрахлорэтилена не происходит даже при 200° и давлениях до 30 000 *атм*; повышение температуры до 300—350° приводит к термическим превращениям тетрахлорэтилена с образованием гексахлорбутадиена и гексахлорэтана, причем эти превращения значительно ускоряются при увеличении давления. В настоящей работе изложены результаты исследования термических превращений трихлорэтилена при высоких давлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяемый трихлорэтилен был очищен перегонкой на ректификационной колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок и характеризовался константами: т. кип. 86,6° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 1,4641. По литературным данным [13]: т. кип. 87,2° (760 *мм*); $n_D^{19,8}$ 1,47758; d_4^{20} 1,4649.

Предварительные опыты. Нами были поставлены опыты для проверки данных Клаассенса и Гисольфа [10] о поведении трихлорэтилена при сверхвысоких давлениях. Опыты проводились при 25 000 *атм* в мультипликаторе сверхвысокого давления по методике, описанной ранее [11]. Трихлорэтилен помещался в запаянную свинцовую ампулу, снабженную карманом для термопары. При 100° и указанном давлении трихлорэтилен оставался совершенно неизмененным в течение 3 час. При повышении температуры до 190° в ампуле произошло быстрое спонтанное повышение температуры; продукт реакции представлял собой темное углистое вещество. Температура, при которой начинается подобного рода реакция, повышается с уменьшением давления. При давлении 850 *кг/см*²

самоускоряющиеся термические превращения трихлорэтилена в стальном реакторе начались при 307° и сопровождались быстрым повышением давления и температуры, которое удалось приостановить охлаждением реактора. Продукты реакции оказались близкими по составу к полученным при 250° и давлении ~1100 *кг/см²* за 2 часа (табл. 1, опыт № 7), но содержали ~20% смолы.

Таким образом, предварительными опытами было установлено, что трихлорэтилен при нагревании под давлением в известных условиях способен к самоускоряющимся термическим превращениям. Последующие опыты проводились при 200—250° и давлениях до 1270 *кг/см²*; при этом самоускорения реакции не наблюдалось.

Исследование продуктов термических превращений трихлорэтилена под давлением. Все опыты проводились в реакторе из стали 40Х (объем ~114 *мл*) по методике, описанной ранее [12]. Давление в реакторе создавалось за счет термического расширения трихлорэтилена. Температура внутри реактора поддерживалась постоянной с точностью ±2°. По окончании опыта из продукта реакции (темной жидкости) при атмосферном давлении отгоняли фракцию с т. кип. 86—120° (I), содержавшую преимущественно непрореагировавший трихлорэтилен. Остаток разгоняли в вакууме (40 *мм*), причем выделяли фракции с т. кип. до 100° (II) и с т. кип. 100—140° (III)*. Остаток от разгонки представлял собой смолистое вещество. Затем фракции I и II объединяли и отгоняли непрореагировавший трихлорэтилен при атмосферном давлении на ректификационной колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 20 теоретических тарелок. Кривая разгонки остатка после отгонки трихлорэтилена (из опытов при 250° и давлении 1050—1270 *кг/см²*) изображена на фиг. 1. На этой кривой отчетливо видны горизонтальные участки при 120,5—121,5°; 130—131°; 146—147°; 161,5—162,5° и 201—203,5°. Повторной ректификацией соответствующих фракций были выделены тетрахлорэтилен, несимм. тетрахлорэтан, симм. тетрахлорэтан и пентахлорэтан. Фракция с т. кип. 201—203,5° содержала в основном 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3 (см. ниже). Константы, характеризующие выделенные нами вещества, приводятся ниже.

Тетрахлорэтилен (15,5 вес.%): т. кип. 121,0—121,2° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5054. По литературным данным [14]: т. кип. 121,2° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5055. Несимм. тетрахлорэтан (31,7 вес.%): т. кип. 129,3 (744 *мм*); n_D^{20} 1,4824. По литературным данным [15]: т. кип. 131° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4832.

Найдено %: C 14,60; 14,56; H 1,21; 1,23; Cl 84,12; 84,39
$C_2H_2Cl_4$. Вычислено %: C 14,29; H 1,19; Cl 84,52

Симм. тетрахлорэтан: (11,5 вес.%): т. кип. 145,6—146,4° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4941. По литературным данным [16]: т. кип. 146,3° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4942.

Найдено %: C 14,63; 14,43; H 1,31; 1,16; Cl 84,13; 84,21

Пентахлорэтан (15,5 вес.%): т. кип. 161,5—162,6° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5028. По литературным данным [14]: т. кип. 162° (760 *мм*); n_D^{15} 1,5054; n_D^{20} 1,5030. Действием спиртового раствора KOH (1 *N*) выделен тетрахлорэтилен.

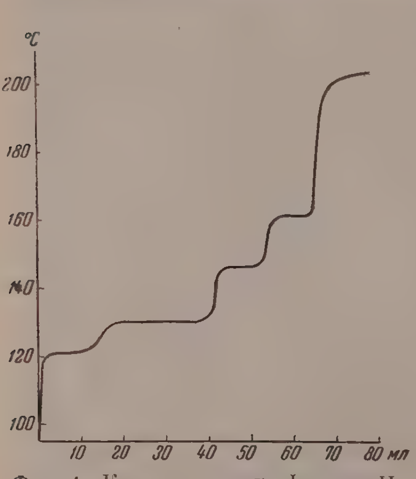
Остаток от перегонки объединяли с фракцией III и разгоняли на ректификационной колонке в вакууме (16 *мм*). Кривая разгонки изображена на фиг. 2. Из рассмотрения кривой видно, что свыше 50% этой высококипящей фракции перегонялись при постоянной температуре. Выделенная фракция с т. кип. 89,5—90,5 (16 *мм*) представляла собой бесцветную жид-

* Условия проведения опытов и выходы отдельных фракций см. табл. 1 и 2.

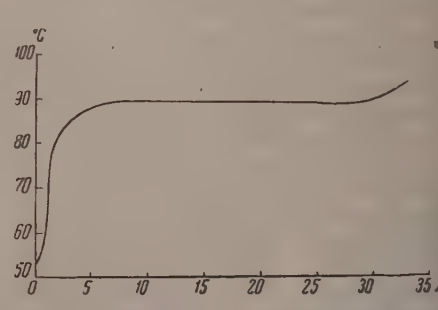
кость, при длительном стоянии выделявшую HCl. Показатель преломления при стоянии постепенно уменьшался; у свежеперегнанной жидкости n_D^{20} 1,5600. Молекулярный вес (в бензоле) 221.

Найдено %: C 21,78; H 0,48; Cl 77,92
C_4HCl_5·Вычислено %: C 21,20; H 0,44; Cl 78,36
Молекулярный вес C_4HCl_5 226,5

Мы предположили, что полученное вещество представляет собой 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3. По литературным данным [15], пентахлорбутадиен, полученный кипячением трихлорэтилена с $AlCl_3$(с выходом 12%), характеризуется следующими константами: т. кип. 201—202° (760 *мм*); 102—103° (40 *мм*); 59° (0,1 *мм*); n_D^{20} 1,5562. Нами была получена фракция пентахлорбутадиена по той же методике [17]. Кривая разгонки этой фракции практически не отличалась от изображенной на фиг 2; ее горизонтальный участок отвечал т. кип. 93,7 — 94,2° (19 *мм*); n_D^{20} этой фракции оказался равным 1,5606.



Фиг. 1. Кривая разгонки фракции II



Фиг. 2. Кривая разгонки фракции III (при 16 *мм* рт. ст.)

Для подтверждения правильности нашего предположения о том, что фракция III состоит преимущественно из 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиена-1,3, мы провели хлорирование этой фракции. По литературным данным [15], пентахлорбутадиен хлорируется при 200° и освещении с образованием гептахлорбутена (и небольшого количества гексахлорэтана). Хлорирование фракции III (92,3 *г*) проводилось нами при 200° и освещении лампой накаливания (500 W) в течение 12,5 часа. В результате последующей разгонки в вакууме были выделены гептахлорбутен, гексахлорбутадиен и гексахлорэтан.

Гептахлорбутен (32 вес. %): т. кип. 140,2—141,0° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5535. По литературным данным [15]: т. кип. 252° (760 *мм*); 72—75° (0,1 *мм*); n_D^{20} 1,5529.

Найдено %: C 16,29; 16,14; H 0,24, 0,26; Cl 83,96; 83,97
C_4HCl_7·Вычислено %: C 16,16; H 0,34; Cl 83,50

Гексахлорбутадиен (35 вес. %): т. кип. 109,5—109,8° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5549. По литературным данным: т. кип. 101° (20 *мм*); 128° (50 *мм*); n_D^{20} 1,5558 [18]; n_D^{20} 1,5542 [19].

Найдено %: C 18,18; 18,32; Cl 81,00; 80,65
C_4Cl_6·Вычислено %: C 18,42; Cl 81,58

Гексахлорэтан (12 вес. %): т. пл. 184,6° (из спирта). Температура плавления

смешанной пробы с чистым гексахлорэтаном 184,5°. В продуктах хлорирования присутствовало также небольшое количество жидкости (n_D^{20} 1,5365), кипящей ниже гексахлорбутадиена.

Результаты хлорирования фракции III подтвердили наше предположение о том, что она состоит преимущественно из пентахлорбутадиена. Образование при этом значительных количеств гексахлорбутадиена может быть связано как с отщеплением HCl от гептахлорбутена в условиях хлорирования, так и с замещением атома водорода в молекуле пентахлорбутадиена на атом хлора.

При действии спиртовой щелочи (~1 *N* KOH)на сравнительно широкую фракцию гептахлорбутена [т. кип. 135,8—147,8° (38 *мм*); n_D^{20} 1,5542] в количестве 10,8 *г* мы получили 7,1 *г* гексахлорбутадиена-1,3 [т. кип. 117—118° (39 *мм*); n_D^{20} 1,5556]. Отсюда можно было сделать вывод о возможности получения гексахлорбутадиена непосредственно из фракции III путем ее хлорирования и последующего дегидрохлорирования. Из 58,8 *г* фракции III нами таким образом было получено 38,5 *г* гексахлорбутадиена.

Мы предположили, что пентахлорбутадиен образуется из трихлорэтилена через промежуточную стадию димеризации (с образованием 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутена-1 —см. выше) с последующим дегидрохлорированием димера. Проведенные нами опыты подтвердили это предположение. Оказалось, что гексахлорбутен отщепляет HCl уже при 215—225° и атмосферном давлении.

Гексахлорбутен (по данным работы [3] 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутен-1) был синтезирован из трихлорэтилена кипячением последнего с перекисью бензоила и характеризовался следующими константами: т. кип. 187° (39 *мм*); n_D^{20} 1,5453. По литературным данным [2]; т. кип. 104,4° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5461.

Найдено %: C 18,35; 18,52; H 0,75; 0,63; Cl 80,31; 80,23
$C_4H_2Cl_6$. Вычислено %: C 18,24; H 0,76; Cl 81,00

42 *г* этого вещества кипятили с обратным холодильником (225—215°) в течение 8 час. При этом выделилось 3,8 *г* газа, поглощенного раствором щелочи. При перегонке продуктов реакции в вакууме из колбы Кляйзена было получено 8,21 *г* фракции с т. кип. 100—102,3° (23 *мм*); ; n_D^{20} 1,5598 (отвечающей по константам полученной нами фракции пентахлорбутадиена из трихлорэтилена), а также 20,72 *г* промежуточной фракции с т. кип. 102,3—121,0° (23 *мм*); n_D^{20} 1,5573 и 6,00 *г* исходного гексахлорбутена (n_D^{20} 1,5456). При хлорировании гексахлорбутена в описанных выше условиях в течение 6 час. были получены гептахлорбутен* (63%) и гексахлорэтан (12,5%).

Влияние температуры, давления и продолжительности опыта на скорость термических превращений трихлорэтилена. Результаты опытов при 200, 230 и 250° и давлениях 900—1270 *кг/см*² приведены в табл. 1.

Рассмотрение данных табл. 1 позволяет сделать следующие выводы: с увеличением продолжительности опыта выход фракции III, содержащей преимущественно 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3 (см. выше), возрастает до некоторого максимального значения (33,6% при 250° и 1040—1150 *кг/см*²). При этом одновременно происходит разложение пентахлорбутадиена. Так, при 230° увеличение продолжительности опыта с 4 до 6 час. почти не изменило выхода фракции III (26,3 и 27,0%), но привело к уменьшению выхода жидких продуктов на 5,8% и увеличению выхода смолистого остатка на 4,6%. При 250° увеличение продолжитель-

* Температура кипения 139,7—141,5° (27 *мм*). n_D^{20} 1,5532; действием на него спиртовой щелочью получен гексахлорбутадиен.

ности опыта с 1 до 6 час. обусловило снижение выхода фракции III с 29,1 до 25,7% при одновременном уменьшении выхода жидких продуктов реакции на 20,6% и увеличении выхода смолистого остатка на 12,6%. Температурный коэффициент скорости реакции (увеличение скорости при повышении температуры на 10°) составляет 1,8—2,0; выход непрореагировавшего трихлорэтилена составляет ~42% при 200° и τ=24 часа, 230° и τ=4 часа, 250° и τ=1 час. Оптимальными параметрами получения пентахлорбутадиена в изученных условиях следует считать температуру 250° и продолжительность опыта, равную часу. В этих условиях выход фракции III составляет 29% на загруженный и 50% на прореагировавший трихлорэтилен.

Таблица 1

Термические превращения трихлорэтилена при давлении 900—1270 *кг/см²*
(величина загрузки C_2HCl_3 167 *г*)

№ опыта	Температура в °C	τ в часах	P в кг/см²	Выгружено жидких продуктов	В том числе: C_2HCl_3	фр. II	фр. III	смолистый остаток
				в вес.% к загруженному C_2HCl_3				
1	200	24	900—1040	80,2	42,0	12,3	19,8	2,3
2	230	1	1140—1160	94,5	73,0	9,0	8,9	0,7
3	230	2	1150—1230	96,0	65,9	8,7	14,8	1,3
4	230	4	1100—1250	92,0	41,7	16,1	26,3	2,8
5	230	6	1090—1220	86,2	25,8	21,1	27,0	7,4
6	250	1	1130—1240	91,4	42,4	12,7	29,1	3,4
7	250	2	1040—1150	78,9	20,1	16,0	33,6	7,0
8	250	3	1100—1270	77,5	16,7	18,6	32,8	7,8
9	250	6	1120—1200	70,8	8,4	16,9	25,7	16,0

Примечание. Фракция II, т. кип. до 100° (40 *мм*) после отгонки C_2HCl_3; фракция III, т. кип. 100—140° (40 *мм*). В опыте № 1 имели место значительные потери при выгрузке продуктов реакции.

Некоторые данные о влиянии давления на скорость термических превращений трихлорэтилена приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние давления на скорость термических превращений трихлорэтилена
(t=250°; τ=3 часа)

№ опыта	P в кг/см²	Загружено в г	Выгружено жидкого продукта	В том числе: C_2HCl_3	фр. II	фр. III	смолист. остаток
			в вес.% к загруженному				
10	40	138	86,1	70,0	2,6	7,2	1,2
11	280—300	152	85,8	52,5	12,2	15,5	1,9
8	1100—1270	167	77,5	16,7	18,6	32,8	7,8

Приведенные в табл. 2 результаты опытов свидетельствуют о значительном ускорении термических превращений трихлорэтилена с увеличением давления. Следует при этом отметить, что концентрация трихлорэтилена в реакторе при повышении давления с 280—300 до 1100—1270 *кг/см²* возрастает всего на 10%. В то же время количество вступившего в реакцию трихлорэтилена возрастает на 75%; это обстоятельство свидетельствует о росте константы изученного процесса с повышением давления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

На основании полученных нами результатов исследования термических превращений трихлорэтилена при высоких давлениях, а также имеющихся литературных данных можно сделать следующие выводы: первой стадией процесса является димеризация трихлорэтилена с образованием 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутена-1, который в изученных условиях (200—250° под давлением в стальном реакторе) претерпевает дегидрохлорирование, образуя 1,1,3,4,4-пентахлорбутадиен-1,3. Наряду с пентахлорбутадиеном образуется несимм. тетрахлорэтан, а также (в меньших количествах) тетрахлорэтилен, симм. тетрахлорэтан и пентахлорэтан. Образование несимм. тетрахлорэтана обусловлено, очевидно, присоединением HCl к трихлорэтилену. Термические превращения трихлорэтилена значительно ускоряются с повышением давления.

Образование димера трихлорэтилена можно представить следующей радикально-цепной схемой:

$$2C_2HCl_3 \longrightarrow \underset{(I)}{(C_2HCl_2)^{\cdot}} + \underset{(II)}{CHCl_2 - \dot{C}Cl_2} \quad (1^*)$$

$$CHCl_2 - \dot{C}Cl_2 + C_2HCl_3 \longrightarrow CHCl_2 - CCl_2 - CHCl - \dot{C}Cl_2 \quad (2)$$

$$CHCl_2 - CCl_2 - CHCl - \dot{C}Cl_2 + C_2HCl_3 \longrightarrow CHCl_2 - CCl_2 - CH = CCl_2 + CHCl_2 - \dot{C}Cl_2 \quad (3)$$

и т. д.

Можно было бы ожидать, что из радикала (I) по аналогичной схеме образуются тетрахлорбутадиен и радикал (II):

$$(C_2HCl_2)^{\cdot} + C_2HCl_3 \longrightarrow (C_4H_2Cl_5)^{\cdot} \quad (4)$$

$$(C_4H_2Cl_5)^{\cdot} + C_2HCl_3 \longrightarrow C_4H_2Cl_4 + \underset{(II)}{CHCl_2 - \dot{C}Cl_2} \quad (5)$$

Однако нам не удалось выделить тетрахлорбутадиен из продуктов реакции. Возможно, что во фракции III, содержавшей в качестве основного компонента 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3, присутствовал также в небольшом количестве тетрахлорбутадиен. Это предположение основывается на результатах элементарного анализа фракции пентахлорбутадиена. Предложенная схема механизма реакции объясняет образование 1,1,3,3,4,4-гексахлорбутена-1 в качестве основного продукта первой стадии термических превращений трихлорэтилена.

Наряду с реакцией зарождения цепи [1] возможно также отщепление атома хлора от молекулы C_2HCl_3:

$$C_2HCl_3 \rightleftharpoons \underset{(I)}{(C_2HCl_2)^{\cdot}} + \dot{C}l. \quad (6)$$

Это предположение позволяет объяснить присутствие в продуктах реакции тетрахлорэтилена и пентахлорэтана.

Хлорирование 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиена-1,3 может привести к образованию двух изомерных гептахлорбутенов-1:

$$CCl_2 = CH - CCl = CCl_2 + 2\dot{C}l \begin{cases} \nearrow \underset{(III)}{CCl_2 = CCl - CHCl - CCl_3} \\ \searrow \underset{(IV)}{CCl_2 = CH - CCl_2 - CCl_3} \end{cases} \quad (7)$$

Гексахлорбутадиен-1,3 может быть получен дегидрохлорированием изомера (III), но не (IV). В нашем исследовании дегидрохлорирование геп-

* Вероятное строение радикала (I) : $CHCl = \dot{C}Cl$.

тахлорбутена привело к образованию практически только гексахлорбутадиена-1,3. Таким образом, строение полученного нами гептахлорбутена отвечает формуле (III). Следовательно, присоединение хлора к 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиену-1,3 осуществляется легче в положении 1,2, чем в положениях 3,4, что было уже отмечено Рёдигом [15].

В заключение отметим, что термические превращения трихлорэтилена могут служить методом синтеза 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиена-1,3, из которого последующим хлорированием и дегидрохлорированием может быть получен гексахлорбутадиен-1,3.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы термические превращения трихлорэтилена при высоких давлениях. Основными продуктами процесса в изученных условиях являются 1,1,2,4,4-пентахлорбутадиен-1,3, а также в меньшем количестве несимм. тетрахлорэтан.

2. Термические превращения трихлорэтилена значительно ускоряются давлением. При давлении 25 000 *атм* и 190° реакция становится самоускоряющейся и приводит к частичной карбонизации вещества. Температура, при которой наблюдается самоускорение реакции, повышается по мере понижения давления.

3. Обсуждена возможная радикально-цепная схема димеризации трихлорэтилена в изученных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Nicodemus, J. prakt. Chem. 83, 312 (1911).
2. C. E. Frank, A. U. Blackham, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3283 (1950).
3. O. Simamura, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Japan. 27, 152 (1954).
4. Франц. пат. 814423, 1937; Chem. Abstrs, 32, 957 (1938).
5. Англ. пат. 473644, 1937; Chem. Abstrs. 32, 2958 (1938).
6. Röhm, Haas. Франц. пат. 841728, 1939. Chem. Abstrs. 34, 4395 (1940).
7. Герм. пат. 718057, 1942; Chem. Abstrs. 38, 2343 (1944).
8. Герм пат. 736232, 1943; Chem. Abstrs. 38, 2972 (1944).
9. H. Mugdan, I. Wimmer, Амер. пат. 2338297, 1944; Chem. Abstrs. 38, 3668 (1944).
10. K. H. Klaassens, I. H. Gisolf, J. Polymer. Sci. 10, 149 (1953).
11. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин и В. П. Бутузов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 730.
12. М. Г. Гоникберг и В. М. Жулин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 510.
13. I. H. Mathews, J. Amer. Chem. Soc. 48, 569 (1926).
14. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, N. Y., 1950.
15. A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 574, 122 (1951).
16. E. Erdmann, J. prakt. Chem. 85, 78 (1912).
17. F. Kaufler, Liebigs Ann. Chem. 433, 48 (1923).
18. J. Y. Krynitzky, H. W. Carhart, J. Amer. Chem. Soc. 71, 816 (1949).
19. O. Fruhwirth, Ber. 74, 1700 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. К. ПИКАЕВ

ДЕЙСТВИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Исследование радиолитических превращений в концентрированных водных растворах, где могут сочетаться прямое и косвенное действие излучения на растворенное вещество, является чрезвычайно важной проблемой радиационной химии. В случае неорганических систем этому вопросу посвящено много работ [1—7]. Однако в литературе почти не имеется данных относительно радиолиза концентрированных водных растворов органических соединений. Монохлоруксусная кислота — одно из немногих хлорсодержащих органических веществ, очень хорошо растворимых в воде. Это свойство позволяет исследовать радиационно-химическое поведение ее водных растворов в широком диапазоне концентраций.

Во всех опытах применялась дважды перегнанная вода. Продажная монохлоруксусная кислота (марки «чистый») очищалась двукратной перегонкой; при этом отбиралась фракция с т. кип. 186—189°. Водные растворы кислоты концентрации до 1,0 *M* при хранении в темноте были устойчивы в течение одной — двух недель; более концентрированные — три-четыре дня.

Источником излучения служил ускоритель электронов на 1,0—1,5 meV. Растворы облучались в стеклянной ячейке с впаянным в нее зондом из молибденовой проволоки, при помощи которого во время экспозиции снималась величина тока в растворе. Опыты проводились при 800 kV и токах в растворе 0,3—10,0 μA.

Мощность дозы определялась методом ферросульфатной дозиметрии. Определение количества Fe^{3+} производилось потенциометрическим титрованием с перманганатом калия или спектрофотометрически. Соляная кислота, образующаяся при облучении, определялась потенциометрически с нитратом серебра. При титровании применялся серебряный электрод.

Выход соляной кислоты при радиолизе водных растворов монохлоруксусной кислоты, насыщенных воздухом, пропорционален интегральной дозе (вплоть до $6 \cdot 10^{20}$ eV/*мл*) для всех исследованных концентраций (0,01—8,8 *M*). Результаты воспроизводились в пределах $\pm 10\%$. Радиационно-химический выход HCl при изменении мощности дозы примерно на полтора порядка (от $3{,}8 \cdot 10^{16}$ до $1{,}3 \cdot 10^{18}$ eV/*мл·сек*) практически остается постоянным

Количество соляной кислоты, образующейся при облучении, как видно из приводимой фигуры, зависит от концентрации исходного раствора монохлоруксусной кислоты. Выход HCl рассчитывался на 100 eV поглощенной раствором энергии. На фигуре приведены для сравнения данные Гаррисона с сотрудниками [8] относительно образования янтарной кислоты в водных растворах уксусной кислоты, насыщенных воздухом, под действием ионов гелия с энергией 35 meV.

Зависимость G_{HCl} от концентрации раствора монохлоруксусной кислоты (концентрация в молях):

1 — наши данные; 2 — данные Гаррисона с сотрудниками [8] по образованию янтарной кислоты в водных растворах уксусной кислоты, насыщенных воздухом, под действием гелионов (35 meV) (значения выходов янтарной кислоты отложены справа)

В облученных растворах монохлоруксусной кислоты качественными реакциями были обнаружены перекись водорода и карбонильные соединения. Проба на молекулярный хлор с метилоранжем дала отрицательный результат.

По данным Гаррисона с сотрудниками [8—10], радиолитическое разложение ук-

сусной кислоты происходит за счет атомов H и радикалов OH, возникающих при радиолизе воды:

$$H + CH_3COOH \longrightarrow H_2 + CH_2COOH;$$

$$OH + CH_3COOH \longrightarrow H_2O + CH_2COOH.$$

Исходя из этого, можно предположить, что в случае монохлоруксусной кислоты HCl образуется преимущественно при действии атомарного водорода:

$$H + CH_2ClCOOH \longrightarrow HCl + CH_2COOH,$$

в то время как радикалы OH, по-видимому, расходуются в основном на дегидрирование:

$$OH + CH_2ClCOOH \longrightarrow H_2O + CHClCOOH.$$

Вследствие этого за счет ионизованных молекул воды максимально может образоваться ~ 4 молекулы HCl/100 eV. Однако уже в $\sim 0{,}2$ *M* растворе, как видно из фигуры, G_{HCl} превышает эту величину. Такое повышение значения G_{HCl} в концентрированных растворах объясняется участием в реакции атомов H, возникающих в результате распада не только ионизованных, но и возбужденных молекул воды, подобно тому, как это было принято рядом авторов для некоторых других систем [1—4]. Кроме того, в сильно концентрированных растворах (0,5 *M* и выше) проявляется также прямое действие излучения на растворенное вещество, о чем свидетельствует перелом на кривой *1*. В случае уксусной кислоты аналогичное явление наблюдается при несколько меньших концентрациях (кривая *2*).

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность П. Я. Глазунову и И. В. Верещинскому за внимание к работе и весьма ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Определены радиационно-химические выходы соляной кислоты при действии ускоренных электронов на водные растворы монохлоруксусной кислоты в широком диапазоне концентраций.

2. Обсужден возможный механизм радиолитического образования соляной кислоты в водных растворах монохлоруксусной кислоты.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7.VIII.1958
Исправлено
6. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Ревина и В. Д. Битюков, Сб. «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии», Изд АН СССР, М., 1958, стр. 45.
2. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и Е. В. Барелко, Успехи химии 24, 584 (1955).
3. В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, В. А. Шарпатый и А. А. Зансохова, Сб. «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 100.
4. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, А. И. Чернова, Сб. «Изотопы и излучения в химии. Всесоюзная конференция по применению изотопов и ядерных излучений», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 113.
5. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин и В. М. Ерохин, Ж. физ. химии, 32, 2149 (1958).
6. T. J. Sworski, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4689 (1955).
7. H. A. Mahlman, G. K. Schweitzer, J. Inorg. and Nucl. Chem. 5, 213 (1958).
8. W. M. Garrison, H. R. Haymond, D. C. Morrison, B. M. Weeks, J. Gile-Melchert, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2459 (1953).
9. W. M. Garrison, H. R. Haymond, B. M. Weeks, Rad. Research 1, 97 (1954).
10. W. M. Garrison, W. Bennett, S. Cole, H. R. Haymond, B. M. Weeks, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2720 (1955).

В. В. КОРШАК, Г. П. ЧЕЛНОКОВА и М. А. ШКОЛИНА

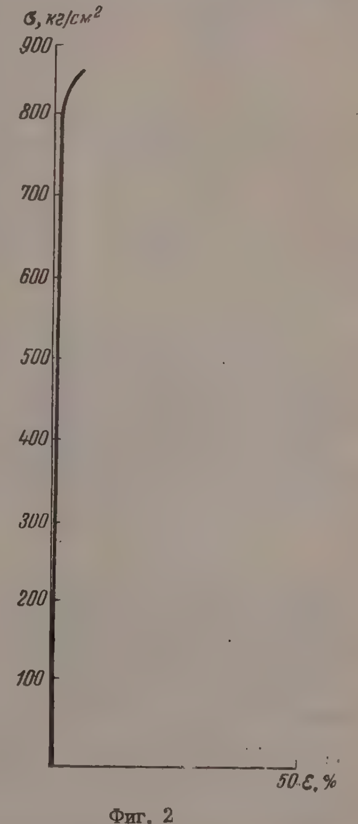
СИНТЕЗ ПОЛИ-4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

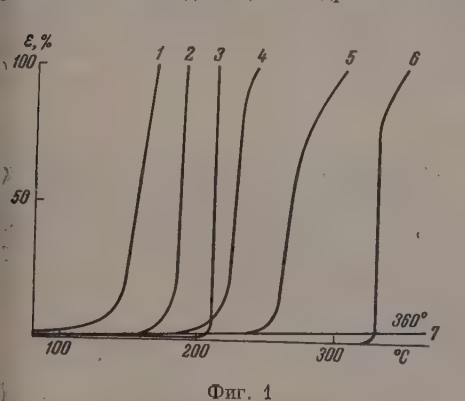
Появившиеся за последние 10 лет в патентной литературе сообщения о высокомолекулярных продуктах, образующихся в результате взаимодействия дикарбоновых кислот с гидразином, показали возможность практического использования в промышленности таких дешевых и легко доступных материалов, какими являются гидразин и дикарбоновые кислоты. Судя по литературным данным, продукты конденсации гидразина с дикарбоновыми кислотами обладают рядом ценных качеств, а именно: они образуют прочные пленки и волокна, способные окрашиваться кислотными красителями. До настоящего времени в литературных источниках нет достаточно определенных сведений о свойствах и строении этих высокомолекулярных продуктов, и иногда продуктам, полученным из одних и тех же исходных веществ и в идентичных условиях, приписывают разное строение.

Мы исследовали реакцию гидразина с рядом дикарбоновых кислот и их производных, а также свойства полученных при этом высокомолекулярных соединений, Реакция поликонденсации гидразина с себациновой кислотой проводилась при молярном соотношении компонентов 2 : 1.

С целью соблюдения точно указанного соотношения был приготовлен дигидразид себациновой кислоты, поликонденсация которого исследовалась нами как без добавки гидразина, так и при различных добавках последнего.

Получающийся в результате реакции поликонденсации дигидразида себациновой кислоты высокомолекулярный продукт имеет элементарный состав, отвечающий теоретически вычисленному значению для полиаминотриазола лишь в присутствии свободного гидразина, количество которого равно ~ 90 мол. % сверх 2 *моль* гидразина на 1 *моль* дикарбоновой кислоты. При поликонденсации же одного дигидразида себациновной кислоты были получены полиаминотриазолы, содержащие всего лишь на 2% азота меньше теоретически вычисленного. Была исследована реакция поликонденсации гидразина со сле-





Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 1. Термомеханические кривые полиаминатриазолов, полученных из следующих кислот:

1 — глутаровой; 2 — тиодивалериановой; 3 — эйкозандикарбоновой; 4 — азелаиновой; 5 — себациновой; 6 — адипиновой; 7 — янтарной

Фиг. 2. Зависимость напряжения от деформации для пленки из полиаминотриазола

дующими дикарбоновыми кислотами: эйкозандикарбоновой, себациновой, азелаиновой, адипиновой, глутаровой, янтарной и тиодивалериановой при соотношении реагирующих компонентов 1 *моля* кислоты на 2 *моля* и более гидразина. Как и в случае поликонденсации дигидразида себациновой кислоты оптимальным количеством гидразина для получения продуктов, свободных от примесей, является избыток в 90 мол. % по отношению к тому количеству гидразина, которое необходимо для образования дигидразида соответствующей кислоты.

Судя по свойствам, а также элементарному составу, полученные высокомолекулярные продукты обладают строением, соответствующим формуле:

$$\left[-(CH_2)_x - \underset{\substack{\| \\ N}}{C} \overset{\substack{NH_2 \\ | \\ N}}{\diagup\ \diagdown} \underset{\substack{\| \\ -N}}{C} - \right]_n,$$

где $x = 2, 3, 4, 7, 8, 20$. Очевидно, свободная аминогруппа должна оказывать большое влияние на свойства полученных продуктов. Представляло интерес доказать ее наличие. Для определения аминогруппы нами был выбран метод, который заключается в титровании раствора полимера *m*-крезолсульфокислотой в присутствии индикатора крезол-рот. В тех случаях, когда полученный высокомолекулярный продукт растворяется в смеси крезол-хлороформ, аминогруппы удается количественно оттитровать *m*-крезолсульфокислотой. Кроме того, были получены соли полиоктаметиленаминотриазола с соляной кислотой, имеющая т. пл. 155—160°, и с серной кислотой, плавящаяся при 141—148°. При ацетилировании уксусным ангидридом полиаминотриазола, полученного из себациновой кислоты и гидразина с т. пл. 255—260°, был выделен N-ацетиламинотриазол с т. пл. 112—118°.

Полученные нами полиаминотриазолы не деструктируются при кипячении с концентрированной соляной кислотой. Действие кипящей щелочи также не приводит к деструкции полиаминотриазолов. В последнем случае происходит очистка и улучшается элементарный состав полимера вследствие гидролиза примесей.

Как видно из фиг. 1, температуры плавления полиаминотриазолов из кислот с четным числом атомов углерода являются более высокими, чем температуры плавления полимеров, синтезированных из кислот с нечетным числом атомов углерода. Сравнительно высокие температуры плавления, по-видимому, связаны с наличием большого количества водородных связей. В прямой связи с длиной метиленовой цепочки находится растворимость полученных нами полимеров в органических растворителях.

Растворимость продуктов, за исключением полимера, из янтарной кислоты и гидразина, в этиловом спирте и смеси метанол—хлороформ повышается с уменьшением количества метиленовых групп в звене полиаминотриазола. То же можно сказать и о способности полиаминотриазолов растворяться в воде. По мере увеличения содержания аминогрупп в цепи макромолекулы увеличивается гидрофильность продуктов. Все полученные продукты хорошо растворимы в многоатомных спиртах.

Из полиоктаметиленаминотриазола, обладающего характеристической вязкостью в *m*-крезоле 0,73 и т. пл. 255—260°, были получены пленки, которые, как это видно из фиг. 2, обладают прочностью на разрыв ~ 850 *кг/см²*.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция гидразина с дикарбоновыми кислотами при соотношении реагирующих компонентов 2 *моля* и более гидразина на 1 *моль* дикарбоновой кислоты.
2. Синтезированы полиаминотриазолы из следующих дикарбоновых кислот эйкозандикарбоновой, себациновой, азелаиновой, адипиновой, глутаровой, янтарной и тиодивалериановой. Исследованы свойства полученных продуктов.
3. Получены соли полиоктаметиленаминотриазола с соляной и серной кислотами, а также N-ацетиламинотриазол и исследованы их свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. IX. 1958

Ник. А. НЕСМЕЯНОВ и О. А. РЕУТОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ 1-КАРБОКСИФЕРРОЦЕН-1'-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ранее нами был получен ряд ферроценкарбоновых кислот общей формулы $Y - C_5H_4 - Fe - C_5H_4 - COOH$ с целью изучения передачи влияния заместителя Y через ядро ферроцена [1, 2]. Чтобы иметь более характерные электроотрицательные заместители Y, мы просульфировали ферроценкарбоновую кислоту и исследовали производные 1-карбоксиферроцен-1'-сульфоновой кислоты. Изученные нами соединения приведены в схеме (вещества I—X получены впервые):

$$\Phi(H)—COOH \rightarrow \Phi(H)—COOCH_3 \rightarrow \Phi(SO_3H)(COOCH_3)\ \text{(V)} \longrightarrow \Phi(SO_3CH_3)(COOCH_3)\ \text{(X)}$$

(I) $\Phi(COOH)(SO_3H)$ — из $\Phi(H)—COOH$

(V) $\rightarrow$ (VI) $\Phi—COOCH_3$ / SO_2Cl $\rightarrow$ (VII) $\Phi—COOCH_3$ / SO_2F

(I) $\rightarrow$ (II) $\Phi—COCl$ / SO_2Cl $\rightarrow$ (IV) $\Phi—COOH$ / SO_2F

(VI) $\rightarrow$ (VIII) $\Phi—COOCH_3$ / SO_2NH_2

(II) $\rightarrow$ (III) $\Phi—CONH_2$ / SO_2Cl

(IV), (VIII) $\rightarrow$ (IX) $\Phi—COOH$ / SO_2NH_2

где $\Phi = —C_5H_4—Fe—C_5H_4—$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ферроценкарбоновая кислота и ее метиловый эфир были просульфированы полуторным избытком диоксансульфотриоксида в дихлорэтане (20 *мл* растворителя на 0,005 *моль* вещества, 16-часовое стояние при 0°). Продукт сульфирования был извлечен из реакционной массы водой, серная кислота удалена из раствора хлористым барием, вода испарена на холоду в токе воздуха до образования влажной кристаллической массы. После отделения кристаллов фильтрат снова был подвергнут испарению. Кристаллы промыты ацетоном и эфиром. Выход составлял 0,8—1,0 *г* продукта на 1,0 *г* исходного вещества. Как 1-карбоксиферроцен-1′-сульфоновая кислота (I), так и 1-карбметоксиферроцен-1′-сульфоновая кислота (Y) представляют собой золотистые чешуйчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде, хуже — в метаноле, плохо — в этаноле и уксусной кислоте и не растворимые в других органических растворителях. Из этих соединений был получен ряд их производных с хорошими анализами, однако анализы самих кислот, несмотря на неоднократные перекристаллизации, отличались завышенным содержанием железа, заниженным — углерода, водорода и серы, что свидетельствует о частичном разложении этих веществ, происходящем каждый раз при перекристаллизации, в результате чего в сульфокислотах, по-видимому, всегда имелась примесь их железных солей.

Полный хлорангидрид 1-карбоксиферроцен-1′-сульфоновой кислоты (II) был получен при 4-часовом нагревании (40—50°) взвеси этой кислоты в хлороформе с тройным молярным количеством пятихлористого фосфора; последний был внесен несколькими равными порциями через равные промежутки времени. Хлороформенный раствор был профильтрован, многократно промыт водой, высушен над хлористым кальцием; растворитель отогнан в вакууме без нагревания. Получены вишнево-красные кристаллы, хорошо растворимые в органических растворителях, кристаллизующиеся из петролейного эфира; т. пл. 103—104°; выход 50%

Найдено %: C 38,55; 38,53; H 2,52; 2,56; Cl 20,76; 20,68
$C_{11}H_8O_3Cl_2SFe$. Вычислено %: C 38,07; H 2,32; Cl 20,44

Так же был получен 1-карбметоксиферроцен-1′-сульфохлорид (VI) из сульфокислоты (V). В этом случае реакционная масса нагревалась в течение только одного часа, не выше чем до 45°. Выход составлял 50% после перекристаллизации из петролейного эфира. Вещество кристаллизуется в виде длинных золотистых игл, прекрасно растворимо в органических растворителях; т. пл. 97—97,5°

Найдено %: C 42,24; 42,07; H 3,26; 3,14; Fe 16,19; 16,16
$C_{12}H_{11}O_4ClSFe$. Вычислено %: C 42,37; H 3,24; Fe 16,30

Этот хлорангидрид вполне устойчив при хранении на воздухе, не гидролизуется раствором соды; при нагревании с 5%-ным раствором щелочи гидролиз идет в первую очередь по сульфохлоридной группе. Хлор этой группы можно заменить на фтор и аминогруппу, не затронув карбметоксильную группу. После полуторачасового нагревания 0,22 *моль* хлорангидрида (VI) в 15 *мл* уксусной кислоты с 0,1 *моль* KHF_2 на кипящей водяной бане и последующем выливании реакционной массы в 10-кратный избыток воды выпадает осадок 1-карбметоксиферроцен-1′-сульфофторида (VII). После перекристаллизации из петролейного эфира выход составлял 50—55%. Вещество хорошо растворимо в органических растворителях, т. пл. 90—91° (желтые иглы)

Найдено %: C 44,44; 44,60; H 3,50; 3,73
$C_{12}H_{11}O_4FSFe$. Вычислено %: C 44,20; H 3,40.

Таким же образом из хлорангидрида (II) получен 1-карбоксиферроцен-1′-сульфофторид (IV) — кирпично-красные кристаллы, хорошо растворимые в ацетоне и спирте, плохо — в толуоле и эфире; кристаллизуются из толуола и из ацетона; разлагаются в интервале 170—175°

Найдено %: C 42,51; 42,38; H 2,93; 2,79; F 6,19; 6,38
$C_{11}H_9O_4FSFe$. Вычислено %: C 42,33; H 2,91; F 6,08

Для обменной реакции с аммиаком 0,0055 *моль* сульфохлорида (VI) растворено в 10 *мл* ацетона, добавлено 10 *мл* 20%-ного аммиака, и смесь нагрета до кипения с обратным холодильником ~40 мин., ацетон быстро отогнан на кипящей водяной бане. После 2-часового охлаждения при 0° выпали желтые иглы 1-карбметоксиферроцен-1′-сульфамида (VIII); выход 50%. Вещество хорошо растворимо в спирте, ацетоне и горячей воде, кристаллизуется из воды и хлороформа, растворяется в разбавленном растворе щелочи, но не в растворе соды; т. пл. 128,5—129°

Найдено %: C 44,39; 44,26; H 4,06; 3,97; Fe 17,35; 17,41; N 4,27; 4,14
$C_{12}H_{13}O_4NSFe$ Вычислено %: C 44,59; H 4,06; Fe 17,29; N 4,33

Для гидролиза сульфамида (VIII) по карбметоксильной группе смесь 0,004 *моль* этого вещества с 6 *мл* 7%-ной NaOH нагрета в течение 15 мин. на кипящей водяной бане, раствор профильтрован и к нему добавлен небольшой избыток концентрированной соляной кислоты; раствор охлажден ниже 0°. Выпали хорошо образованные желтые кристаллы (иглы) 1-карбоксиферроцен-1′-сульфамида (IX); выход 75%. Вещество хорошо растворимо в ацетоне, спирте и горячей воде, не растворяется в неполярных органических растворителях, кристаллизуется из воды и нитрометана, разлагается в интервале 183—188°

Найдено %: C 42,85; 42,70; H 3,91; 3,78; Fe 17,60; 17,85
Вычислено %: C 42,75; H 3,58; Fe 18,07

Найдено %: S 10,10; 10,13; N 4,74; 4,76
$C_{11}H_{11}O_4NSFe$. Вычислено %: S 10,37; N 4,53

Фтор сульфофторидной группы может быть заменен на аминогруппу в более жестких условиях. Так, после 24-часового стояния 1-карбоксиферроцен-1′-сульфофторида (IV) в избытке аммиака и последующего нагревания раствора до кипения в течение 3 час. был выделен с выходом 45% сульфамид (IX).

После 10-минутного растирания хлорангидрида (II) с водным 25%-ным аммиаком на холоду получен с выходом 90% 1-карбамидоферроцен-1′-сульфохлорид (III), который кристаллизуется из толуола в виде оранжево-красных игл. Растворим в ацетоне, спирте и хлороформе, очень плохо растворим в неполярных растворителях; т. разл. 142,5—144,5°.

Найдено %: C 40,73; 40,69; H 3,15; 3,18; Fe 16,85; 16,79
Вычислено %: C 40,33; H 3,07; Fe 17,04

Найдено %: N 4,54; 4,54; Cl′ 10,80; 10,65
$C_{11}H_{10}O_3NClSFe$. Вычислено %: N 4,26; Cl 10,82

Опыты по получению имида 1-карбоксиферроцен-1′-сульфоновой кислоты из ее производных (III) (нагревание с пиридином и триэтиламином в различных растворителях) и из (IX) (нагревание с водоотнимающими средствами) не привели к положительным результатам.

Расположение заместителей в разных циклах молекулы для большинства производных 1-карбоксиферроцен-1′-сульфокислоты было доказано ИК-спектрами (отсутствие частот в области 1000 и 1110 $см^{-1}$ указывает на отсутствие в молекуле незамещенных циклов).

В таблице приведены константы диссоциации кислот (IV) и (IX), а также 1-цианоферроцен-1′-карбоновой кислоты, полученной нами ранее [2], и ферроценкарбоно-

Таблица

Формула кислоты	$K_д \cdot 10^6$	$pK_д$
HOOC—Ф—H	0,51	6,29
HOOC—Ф—CN	1,52	5,82
HOOC—Ф—SO_2NH_2	2,7	5,56
HOOC—Ф—SO_2F	4,3	5,37

вой кислоты в 68%-ном (по весу) метаноле при 20°, измеренные потенциометрически. Как видно из таблицы, наличие сульфамидного заместителя увеличиваст силу ферроценкарбоновой кислоты в 5,5 раза, а сульфофторидно — почти в 9 раз. Это говорит о существенном влиянии заместителей на карбоксил, находящийся в другом кольце молекулы ферроцена.

ВЫВОДЫ

1. Просульфирована ферроценкарбоновая кислота и ее метиловый эфир. Показано что сульфирование идет в свободное кольцо ферроцена.
2. Получен и описан ряд производных 1-карбоксиферроцен-1′-сульфоновой кислоты.
3. Определение констант диссоциации ферроценкарбоновых кислот с заместителями подтвердило сделанный нами ранее вывод [1] об эффективной передаче взаимного влияния заместителей из одного цикла молекулы ферроцена в другой ее цикл.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ник. А. Несмеянов и О. А. Реутов, Докл. АН СССР 115, 518 (1957).
2. Ник. А. Несмеянов и О. А. Реутов, Докл. АН СССР, 116, 1267 (1958).

В. В. КОРШАК, Г. Н. ЧЕЛНОКОВА и М. А. ШКОЛИНА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАМИНОТРИАЗОЛОВ

Реакция поликонденсации дикарбоновых кислот с гидразином при соотношении реагирующих компонентов 1 *моль* дикарбоновой кислоты на 2 *моля* и более гидразина была исследована нами со следующими кислотами: эйкозандикарбоновой, себациновой, азелаиновой, адипиновой, глутаровой, янтарной и тиодивалериановой [1]. При этом было найдено, что при поликонденсации гидразина с себациновой кислотой, взятых в молярном соотношении 2 : 1 (дигидразид себациновой кислоты), получается полимер, содержание азота в котором только на 1,5—2% ниже теоретически вычисленного для полиаминотриазола. Полиаминотриазолы, имеющие элементарный со-

Таблица

Характеристики солей дикарбоновых кислот и гидразина

Опыты	Соль гидразина и дикарбоновой кислоты	Температура плавления в °С	Элементарный состав в %: найдено C	H	N	вычислено C	H	N	Формула соли
1	Себациновой	103—104	51,15	9,36	12,03	51,28	9,40	12,00	$(CH_2)_8(COOH)_2 \cdot N_2H_4$
2	Фталевой	163—164	48,75	5,10	14,75	48,48	5,01	14,14	$C_6H_4(COOH)_2 \cdot N_2H_4$
3	Изофталевой	157—157,5	41,34	6,14	24,30	41,73	6,09	24,35	$C_6H_4(COOH)_2 \cdot (N_2H_4)_2$
4	Терефталевой	Не плавится (400° разл.)	41,74	6,15	23,89	41,73	6,09	24,25	$C_6H_4(COOH)_2 \cdot (N_2H_4)_2$

став, соответствующий теоретически вычисленному, получаются лишь при применении некоторого определенного избыточного количества гидразина.

В литературе обсуждался вопрос о роли избытка гидразина в реакции образования полиаминотриазола. Так, Фишер [2] высказывает два предположения относительно необходимости применения в реакции избыточного количества гидразина. Он счи-

тает, во-первых, что избыток гидразина необходим для того, чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования только 4-аминотриазолового цикла, т. е. чтобы избежать побочных реакций образования полигидразидов и полиоксадиазолов, которые могут иметь место согласно уравнениям (схема 1):

$$n(H_2NNHCORCONHNH_2) \qquad R = (CH_2)_x$$

$$\rightarrow [-RCONHNHCO-]_{n-1} + (n-1)\,N_2H_4$$

$$\rightarrow \left[-R-\underset{\text{N}=}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\ }\underset{=\text{N}}{\text{C}}-\right]_{n-1} + (n-1)N_2H_4 + (n-1)\,H_2O$$

$$\rightarrow \left[-R-\underset{\text{N}=}{\text{C}}\overset{\text{N}-\text{NH}_2}{\ }\underset{=\text{N}}{\text{C}}-\right]_{n-1} + 2\,(n-1)\,H_2O$$

Схема 1

Кроме того, избыток гидразина призван компенсировать также его потерю, которая, по мнению Фишера, может иметь место вследствие разложения гидразина в процессе реакции.

С целью получения дополнительных данных, объясняющих механизм реакции образования полиаминотриазолов, мы исследовали реакцию дикарбоновых кислот с гидразином также при молярном соотношении реагирующих компонентов 1 : 1. Для того чтобы обеспечить в реакции точно эквимолекулярные соотношения, были синтезированы средние соли дикарбоновых кислот и гидразина. Причем, в случае себациновой и фталевой кислот средние соли получались и в тех случаях, когда смешивали эквимолекулярные количества и в случае применения избытка гидразина. Напротив, из изо- и терефталевой кислот во всех случаях удалось выделить лишь основные соли названных кислот и гидразина. Характеристики полученных солей представлены в таблице.

Далее нами были исследованы продукты поликонденсации этих солей. Поликонденсация соли себациновой кислоты и гидразина, проведенная в конденсационной пробирке при 140—285°, приводит к образованию очень высокоплавкого (т. пл. 290 310°) легко гидролизуемого соляной кислотой продукта, элементарный состав которого отвечает формуле:

$$[-(CH_2)_8 - CONH - NH - CO -]_x.$$

Тот же продукт, но с несколько более низкой температурой плавления (245—250°), был получен при проведении поликонденсации соли в запаянной ампуле при 250—260°. При проведении реакции поликонденсации средней соли себациновой кислоты в присутствии гидразина в запаянной ампуле при 250—260° был получен продукт, растворимый в *m*-крезоле, устойчивый к действию щелочи и кислот. Полимер имел удельную вязкость в *m*-крезоле 0,70 (измеренную для 1%-ного раствора при 25°), температуру плавления 255—260° и элементарный состав, соответствующий формуле:

$$\left[-(CH_2)_8-\underset{\text{N}=}{\text{C}}\overset{\text{N}-\text{NH}_2}{\ }\underset{=\text{N}}{\text{C}}-\right]_x$$

При проведении реакции поликонденсации себациновой кислоты с гидразином при 110—120°, т. е. выше температуры плавления средней соли этой кислоты с гидразином. но ниже температуры плавления дигидразида себациновой кислоты, основным продуктом реакции является дигидразид себациновой кислоты. Поликонденсация основной соли терефталевой кислоты с гидразином, проведенная при температуре 250—260° в запаянной ампуле, привела к образованию дигидразида терефталевой кислоты.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что реакция образования полиаминотриазолов из дикарбоновых кислот и гидразина, по всей вероятности протекает следующим образом (схема 2): сначала образуется соль дикарбо-

новой кислоты и гидразина. Затем одновременно имеют место два процесса: образование дигидразида и образование полигидразида

$$R(COOH)_2 + 2N_2H_4 \longrightarrow HOOCRCOOH \cdot N_2H_4 + N_2H_4$$

$$N_2H_4 \cdot HOOCRCOOH \cdot N_2H_4 \xrightarrow{-2H_2O} R(CONHNH_2)_2 \xrightarrow{-H_2O} \text{поли-4-амино-1,2,4-триазол}$$

$$HOOCRCOOH \cdot N_2H_4 \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} -RCONH-NHCOR-CONH-NH + N_2H_4$$

Схема 2

На основании опытов, проведенных с себациновой кислотой, можно сказать, что дигидразид образуется непосредственно из соли дикарбоновой кислоты и гидразина. Как показали наши опыты, дигидразид под давлением может почти количественно превращаться в аминотриазоловое соединение, выделяя две молекулы воды. Для превращения полигидразида в аминотриазоловый цикл необходимо иметь в реакции дополнительное количество гидразина. Эта стадия реакции ввиду устойчивости образующегося аминотриазолового кольца представляет собой необратимый процесс, и завершенность его определяется тем количеством свободного гидразина, которое находится в сфере реакции. Как показали опыты, этот избыток имеет оптимум. Недостаток или избыток гидразина ведут к загрязнению полимера как полигидразидом, так и образующимися в результате гидролиза полигидразида продуктами.

ВЫВОДЫ

1. Получены соли гидразина с себациновой и фталевыми кислотами; исследованы их свойства.
2. Поликонденсация себациновой кислоты с гидразином, взятых в реакцию в эквимолекулярных количествах, приводит к образованию полигидразида.
3. Поликонденсация дикарбоновых кислот с гидразином при соотношении реагирующих компонентов 1 *моль* дикарбоновой кислоты на 2 *моля* и более гидразина под давлением приводит к образованию полиаминотриазола.
4. Предложен механизм образования поли-4-амино-1,2,4-триазолов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова и М. А. Школина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 925.
2. V. W. Fisher, J. Appl. Chem. 4, 212 (1954).

О. Я. САМОЙЛОВ

К ВОПРОСУ ОБ АДСОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Представление о трансляционном движении частиц раствора как об активированных скачках из одного временного положения равновесия в соседнее было использовано при изучении гидратации ионов в растворах [1]. Это представление может, вероятно, оказаться полезным и при рассмотрении вопроса об адсорбции различных ионов из водных растворов, например поверхностью твердого тела.

Рассмотрим случай адсорбции ионов из достаточно разбавленных водных растворов. Пусть концентрация ионов мала не только в объеме раствора, но и в поверх-

ностном слое, так что эффекты заполнения поверхности ионами и взаимодействия ионов не играют существенной роли. Будем, кроме того, рассматривать только сравнительно слабо гидратирующиеся ионы (ионы вблизи границы между положительной и отрицательной гидратацией [1]).

Пусть поверхность твердого тела такова, что из раствора адсорбируются катионы, а не анионы, но пусть действие поверхности настолько слабое, что его можно рассматривать как действие на тепловое, главным образом трансляционное, движение частиц раствора (ионов и молекул воды). При этом, очевидно, действие поверхности может быть охарактеризовано величиной ΔE_s, подобной введенной ранее величине ΔE — количественной характеристике ближней гидратации ионов [1]. Величины ΔE_s^* и ΔE означают изменения энергии активации скачка частицы сравнительно с энергией активации (E) скачка молекулы воды в воде. Пусть для ионов сорта i $\Delta E_s > 0$. Это проявляется в том, что указанные частицы вблизи поверхности становятся менее подвижными, чем в объеме раствора: среднее время пребывания иона сорта i во временном положении равновесия вблизи поверхности (τ_{is}) больше, чем соответствующее время для объема раствора (τ_{il}).

Вероятно, возможен случай $\Delta E_s < 0$. В этом случае частицы вблизи поверхности становятся более подвижными, чем в объеме раствора.

Электронейтральность при адсорбции обеспечивается за счет образования двойного слоя, который в рассматриваемом случае имеет крайне диффузное строение. Можно думать, что наличие такого двойного слоя сравнительно мало сказывается на обмене частиц раствора у поверхности: трансляционное движение частиц вблизи поверхности (активированные скачки ионов и молекул воды) связано главным образом с короткодействующими силами и в рассматриваемом случае происходит при наличии среднего расположения ионов, соответствующего двойному диффузному слою,— внутри него,— вероятно, почти так же, как если бы его не было. Такое допущение, как и весь предлагаемый подход (в частности, использование величин ΔE_s и ΔE), может быть, конечно, принято только, имея в виду перечисленные выше ограничения *.

Рассмотрим перемещения (активированные скачки) ионов сорта i к поверхности и от поверхности. Пусть c_{is} и c_{il} — концентрации (мольные доли) ионов сорта i, соответственно, в поверхностном слое и в объеме раствора. Очевидно, что

$$\frac{c_{is}}{c_{il}} = \frac{\tau_{is}}{\tau_{il}} = \frac{j_{il}}{j_{is}}, \tag{1}$$

где j_{is} и j_{il} — средние за 1 сек. числа активированных скачков ионов от поверхности и к поверхности. Для выхода иона из положения равновесия, не являющегося ближайшим к поверхности, ион должен обладать энергией $E + \Delta E$; для выхода из ближайшего к поверхности положения равновесия по направлению от поверхности — энергией $E + \Delta E_s + (1 - a)\Delta E$, где $0 < a < 1$. Коэффициент $1 - a$ связан с частичной «дегидратацией» иона при его попадании на поверхность, т. е. уменьшением среднего числа ближайших к иону молекул воды, сравнительно с координационным числом иона в объеме раствора. Поэтому для величин j_{is} и j_{il} могут быть написаны соотношения

$$j_{is} = j_{is}^0 e^{-[E + \Delta E_s + (1-a)\Delta E]/RT}$$

и

$$j_{il} = j_{il}^0 e^{-(E + \Delta E)/RT},$$

где j^0_{is} и j^0_{il} — предэкспоненциальные коэффициенты. Подставляя эти соотношения в равенство (1), имеем:

$$\frac{c_{is}}{c_{il}} = \frac{j_{il}^0}{j_{is}^0} e^{\Delta E_s/RT} e^{-a\Delta E/RT} = Ae^{-a\Delta E/RT}, \tag{2}$$

где, конечно, $A > 0$. Так как $a > 0$, то из соотношения (2) следует рост отношения

$$\frac{c_{is}}{c_{il}}$$

по мере уменьшения ΔE (уменьшения $|\Delta E|$ в случае положительных и увеличения — в случае отрицательных значений ΔE), т. е. следует, что адсорбция, например, в ряду катионов щелочных металлов увеличивается при переходе к катионам с бо́льшими радиусами.

В связи со сделанным предположением о малости действия поверхности на частицы раствора можно приближенно принять, что предэкспоненциальные множители в выражении для частоты активированных скачков ионов не зависят от того, колеблется ли ион около ближайшего к поверхности положения равновесия или около положения

* Если действие поверхности нельзя считать достаточно малым, то предлагаемый подход может быть применен к раствору за исключением одного-двух слоев частиц, сравнительно прочно связанных с поверхностью.

равновесия, не являющегося ближайшим к поверхности. Это допущение подобно делавшемуся ранее [1]. Тогда при малых ΔE_s коэффициент $A \approx 1$ и приближенно

$$\frac{c_{is}}{c_{il}} = e^{-a\,\Delta E/RT},$$

где $a > 0$.

Из последнего равенства следует, что

$$\frac{c_{is}}{c_{il}} > 1, \qquad \text{если } \Delta E < 0,$$

и

$$\frac{c_{is}}{c_{il}} < 1, \qquad \text{если } \Delta E > 0.$$

Этот результат получен в весьма ограничивающих и, может быть, несколько искусственных предположениях, однако он, по-видимому, в какой-то мере выясняет связь адсорбции с гидратацией ионов: указывает на то, что при некоторых условиях из разбавленных водных растворов электролитов предпочтительно адсорбируются ионы, которым свойственна отрицательная гидратация (например, предпочтительно K^+, Rb^+, Cs^+, а не Na^+).

Весьма интересно, что Фрумкин, Дамаскин и Николаева-Федорович, изучая сверхэквивалентную адсорбцию ряда катионов на отрицательно заряженной поверхности ртути, а также влияние радиуса катиона фона на скорость восстановления анионов, показали, что существует некоторая, хотя и небольшая, специфическая адсорбция катионов с бо́льшими радиусами [2, 3].

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена связь адсорбции различных ионов из разбавленных водных растворов с ближней гидратацией ионов.
2. При известных условиях из растворов предпочтительно адсорбируются ионы, которым свойственна отрицательная гидратация.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
20.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
2. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР 115, № 4, 751 (1957); 121, № 1, 129 (1958).
3. А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева-Федорович, Вестник МГУ, № 4, 169 (1957).

Н. Ф. ОРЛОВ и М. Г. ВОРОНКОВ

ТРИАЛКИЛОРТОВАНАДАТЫ

Эфиры ортованадиевой кислоты $OV(OR)_3$ изучены чрезвычайно мало. Впервые они получены в 1887 г. (1) реакцией галогеналкилов с ванадатом серебра. Прандтль и Гесс [2] нашли, что эти эфиры образуются при кипячении пятиокиси ванадия со спиртами, взятыми в значительном избытке:

$$V_2O_5 + 6ROH \rightleftarrows 2OV(OR)_3 + 3H_2O.$$

Так как эта реакция является обратимой, то выходы триалкилортованадатов оказываются незначительными. До последнего времени других методов синтеза эфиров ортованадиевой кислоты разработано не было [3, 4], и лишь недавно было предложено [5] получать их реакцией хлорокиси ванадия со спиртами в присутствии аммиака.

В настоящей работе мы поставили своей целью синтезировать ряд триалкилортованадатов реакцией V_2O_5 со спиртами. Реакция осуществлялась в условиях, обеспечивающих удаление образующейся воды путем непрерывной азеотропной отгонки с бензолом (кипячение пятиокиси ванадия с избытком соответствующего спирта и бензолом с обратным холодильником, снабженным водоотборной ловушкой). Эта методика оказалась весьма удобной для получения эфиров ортованадиевой кислоты из спиртов

Таблица

Триалкилортованадаты $OV(OR)_3$

R	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Содержание V в %		Выход в %
				найдено	вычислено	
$-(CH_2)_3CH_3$	126—128 (2)	1,034	1,4903	17,74; 17,57	17,80	26,2
$-CH_2CH(CH_3)_2$	130 (3)	1,030	1,4889	17,70; 17,67	17,80	32,4
$-CH(CH_3)C_2H_5$*	107 (2)	1,012	1,4823	17,80; 17,80	17,80	21,8
$-C(CH_3)_3$	128—130 (20)	Т. пл. 49°		17,61; 17,60	17,80	10,4
$-(CH_2)_4CH_3$*	153—155 (2)	1,005	1,4867	15,30; 15,22	15,52	30,2
$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	142—145 (2)	0,9991	1,4844	15,17; 15,13	15,52	23,4

* Новое соединение.

с температурой кипения выше 100°. Таким путем нами синтезировано 6 триалкилортованадатов (см. таблицу), два из которых ранее были не известны. Их выходы (20—35%) хотя и оставляют желать лучшего, но методика синтеза настолько проста и удобна, что ее можно предпочесть более сложному синтезу из $VOCl_3$ [5], отличающемуся лучшими выходами. Надо отметить, что на выходы $OV(OR)_3$ заметно влияет активность исходной пятиокиси ванадия. Вышеуказанные выходы триалкилортованадатов получены нами при применении продажного ванадиевого ангидрида (ЦМ-ТУ № 2285—49, ч. д. а.). Все полученные высшие эфиры ортованадиевой кислоты, в отличие от низших [2, 5], бесцветны или имеют слабую желтую окраску. За исключением кристаллического три-трет-бутилортованадата, это — жидкости. Все алкилортованадаты чрезвычайно легко гидролизуются влагой воздуха. При хранении в запаянных ампулах на свету изменения их окраски не наблюдалось.

В заключение отметим, что при реакции V_2O_5 с триорганосиланолами в аналогичных условиях образуются с хорошими выходами соответствующие кремнеорганические эфиры — трис(триорганосилил)ортованадаты [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтезы осуществлялись в приборе на шлифах, состоящем из круглодонной колбы, снабженной водоотборной ловушкой и обратным холодильником. В колбу помещалось 18,2 *г* (0,1 *моль*) порошкообразного V_2O_5, 0,6 *моль* соответствующего спирта и 100 *мл* бензола. Реакционная смесь кипятилась в течение 8—12 час. до полного прекращения отделения воды в ловушке, после чего фильтровалась. От фильтрата отгонялся бензол и избыток спирта. Остаток подвергался фракционированной перегонке в вакууме. Для очистки полученные триалкилортованадаты вторично перегонялись в вакууме. Физические константы и данные анализа полученных эфиров приведены в таблице. Определение ванадия в триалкилортованадатах проводилось путем гидролиза навески водным спиртом, выпариванием и последующим прокаливанием V_2O_5 при 800° в течение 3 час.

ВЫВОДЫ

Реакцией пятиокиси ванадия со спиртами, осуществляемой в условиях непрерывной азеотропной отгонки образующейся при их взаимодействии воды, синтезировано и описано шесть изомерных бутиловых и амиловых эфиров ортованадиевой кислоты (два из них ранее были не известны).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
21.X.1958

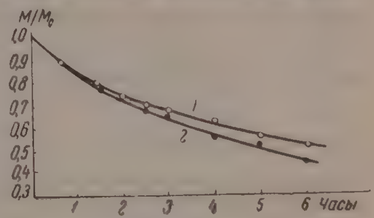
ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Hall, J. Chem. Soc. 1887, 51, 751.
2. W. Prandtl, L. Hess, Z. anorgan. Chem. 82, 103 (1913).
3. Герм. пат. 273220, 1914; Chem. Zbl. 1914, I, 1716; Амер. пат. 2232917, 1941; 2257000, 1942; Chem. Abstrs 35, 3649 (1941); 36, 96 (1942).
4. H. Gilman, J. Robinson, Recueil trav. chim. 48, 328 (1929).
5. М. Г. Воронков и Ю. И. Скорик, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 503.
6. Н. Ф. Орлов и М. Г. Воронков, Авт. свид. 112939, 1958; Н. Ф. Орлов, Б. Н. Долгов и М. Г. Воронков, Докл. АН СССР 122, 246 (1958); Авт. свид. 115461, 117658 (1958).

Н. Б. ПОСКОВА, К. Т. ПОРОШИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

ОБ УСКОРЯЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ НА РЕАКЦИЮ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА ЭФИРОВ ПЕПТИДОВ

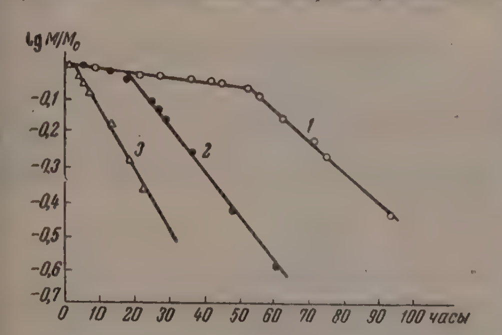
При изучении реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода ранее было обнаружено [1], что скорость реакции в начале процесса (2—3 часа) существенно меньше, чем в последующий период (на 3—5 час. реакции), вследствие чего на кривых скорости реакции поликонденсации обозначается заметный изгиб. С другой стороны, исследование кинетики этой реакции показало [2], что скорость образования дипептида меньше скорости присоединения мономера к пептидам. Наконец, наблюдавшееся ранее [1] ускорение реакции поликонденсации этилового эфира глицина добавками эфиров полимера указывало на аутокаталитический характер этой реакции. Целью данной работы явилось изучение аутокаталитического характера реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот, для чего исследовалось влияние определенных добавок эфира трипептида и поликонденсата на скорость реакции поликонденсации этилового эфира глицина.



Фиг. 1. Поликонденсация этилового эфира глицина в присутствии CO_2 (*1*); в присутствии CO_2 и эфира трипептида (*2*). M_0 — количество исходного мономера; M — количество непрореагировавшего мономера в момент t

В результате проделанной работы было установлено, что скорость реакции поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии 3 мол.% CO_2 ($t° = 40°$) несколько увеличивается при добавлении 20 мол.% метилового эфира аланилглицилглицина. Этот вывод был сделан на основании того факта, что количество непрореагировавшего этилового эфира глицина (мономера) снижается в присутствии эфира трипептида, хотя и незначительно (фиг. 1).

По-видимому, ускоряющее влияние CO_2 как катализатора перекрывает возможный эффект добавки эфира пептида. Поэтому было предпринято изучение поликонденсации этилового эфира глицина без CO_2, а также изучение данной поликонденсации в присутствии эфиров пептидов, что позволило провести необходимое сравнение различия скоростей реакции при добавках эфиров пептидов и без них. О скорости реакции также судили по количеству непрореагировавшего мономера (этилового эфира глицина) в зависимости от времени реакции. Как видно из приведенных данных по количеству непрореагировавшего мономера (фиг. 2), реакция поликонденсации идет в отсутствие CO_2 очень медленно и распадается на 2 стадии. Скорость первой стадии очень невелика: за 58 час. реагирует лишь 10% мономера. Затем скорость резко возрастает, чему соответствует излом на графике. На второй стадии мономер расходуется много быстрее: за 40 час. реагирует свыше 70% мономера. Следует отметить, что расход мономера и на первой, и на второй стадии подчиняется кинетике первого порядка.



Фиг. 2. Поликонденсация этилового эфира глицина без добавок (*1*); в присутствии поликонденсата (*2*); в присутствии эфира трипептида (*3*)

Прибавление поликонденсата (0,1 от веса мономера) ускоряет реакцию поликонденсации этилового эфира глицина, которая также протекает в 2 стадии. В данном случае ускорение выражается в сокращении времени протекания первой стади (фиг. 2). Поликонденсат представлял собой смесь эфиров глициновых пептидов с различной длиной цепочки. Состав поликонденсата: 58% «тетрапептидной» фракции, 29% «трипептидной» фракции, 13% дикетопиперазинов. Еще большее сокращение времени протекания первой стадии было достигнуто при проведении поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии 20 мол.% метилового эфира аланилглицилглицина (фиг. 2). Как видно из графика (фиг. 2), введение в реакцию поликонденсации эфира глицина эфиров пептидов, сокращая время протекания первой стадии, существенно не влияет на скорость второй.

Интересно отметить, что реакция поликонденсации в различных растворителях N-карбоксиангидрида γ-бензил-l-глютаминовой кислоты, инициируемая аминами, тоже проходит по первому порядку по отношению к N-карбоксиангидриду аминокислоты с двумя последовательными скоростями, следующими за сравнительно быстрым ини-

циированием [3]. Было найдено также, что константа скорости второй стадии по крайней мере в 5 раз больше константы скорости для первой. Аналогичные данные были получены для ряда N-карбоксиангидридов α-аминокислот [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир глицина был получен по методу Фишера [5]; эфирный раствор его тщательно высушивался над поташом [1]. Температура кипения этилового эфира глицина 46—47° (10 *мм*).

Метиловый эфир аланилглицилглицина был получен по методике, предложенной Паксу (6). Температура плавления метилового эфира аланилглицилглицина 87—88°; по литературным данным — т. пл. 86—88°.

Все опыты по поликонденсации проводились в блоке (без растворителя) при температуре 40°, принятой при изучении поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии углекислоты. Метиловый эфир аланилглицилглицина легко растворялся в этиловом эфире глицина, поэтому реакция поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии 20% метилового эфира аланилглицилглицина начинала идти в гомогенной фазе. Поликонденсат полностью не растворялся в мономере, поэтому реакция поликонденсации эфира глицина в присутствии поликонденсата была гетерогенной.

Дозирование углекислого газа и определение веса взятого в реакцию мономера проводились, как это было описано ранее [7], с тем лишь изменением, что в ампуле до перегонки эфира отвешивалось определенное количество эфира трипептида. Определенное соотношение мономера и эфиров пептидов в опытах по поликонденсации этилового эфира глицина без углекислого газа достигалось быстрым взвешиванием с последующим запаиванием ампулы в вакууме. Анализ состава поликонденсата проводился по методу дифференцированного титрования [8].

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние добавок эфира трипептида на кинетику реакции поликонденсации этилового эфира в присутствии CO_2.
2. Реакция поликонденсации этилового эфира глицина идет в две стадии.
3. Добавление эфиров пептидов ускоряет реакцию поликонденсации эфира глицина, что выражается в сокращении времени протекания первой стадии.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1112.
2. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин, и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
3. R. D. Lundberg, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3961 (1957).
4. H. Weingarten, J. Amer. Chem. Soc. 80, 352 (1958).
5. E. Fischer, Ber. 34, 433 (1901).
6. E. Pacsu, J. Wilson, J. Organ. Chem. 7, 126 (1942).
7. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 663.
8. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 773; 1956, 626.

Л. И. ЗАХАРКИН и Л. П. СОРОКИНА

ПЕРЕГРУППИРОВКА 1,1-ДИХЛОР-5-ОКСИ (ХЛОР)-5-АРИЛПЕНТАДИЕНОВ-1,3 В δ-АРИЛПЕНТАДИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что 1,1-дихлор-5-оксо-5-арилпентадиены-1,3, легко получающиеся при конденсации β,β-дихлоракролеина с алкиларилкетонами, превращаются в кислой среде в 6-арилпироны-2. В настоящей работе нами проведено восстановление некоторых 1,1-дихлор-5-оксо-5-фенилпентадиенов-1,3 в соответствующие оксипроизводные и изучена аллильная анионотропная изомеризация последних в δ-арилпентадиеновые кислоты по схеме:

$$\mathrm{ArCOCR=CH-CH=CCl_2 \xrightarrow{H_2} ArCH(OH)-CR=CH-CH=CCl_2 \xrightarrow{H^+}}$$
$$\mathrm{\rightarrow ArCH=CR-CH=CH-COOH.}$$

Аллильная анионотропная перегруппировка дихлорвинильных производных в соот-

ветствующие карбоновые кислоты ранее была исследована одним из авторов [2] для случая 1,1-дихлор-3-окси-3-арилпропенов-1. Возможность перегруппировки в пентадиеновой системе не была изучена.

Восстановление диеновых кетонов проведено нами изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте. Этим путем были восстановлены следующие кетоны: $ArCOCR{=}CH{-}CH{=}CCl_2$; 1) $Ar{=}C_6H_5$; $R{=}H$; 2) $Ar{=}C_6H_5$; $R{=}CH_3$; 3) Ar-p-ClC_6H_4; $R{=}H$. Из полученных оксипроизводных только 1,1-дихлор-5-окси-4-метил-5-фенилпентадиен-1,3 оказался достаточно устойчивым к нагреванию и смог быть перегнан в вакууме без изменения. Другие два спирта уже при незначительном нагревании осмолялись. Действием тионилхлорида они были переведены в соответствующие хлориды, которые перегонялись в вакууме без разложения

$$C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H - CH = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CHClCH = CH - CH = CCl_2.$$

При нагревании в растворе уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту, 1,1-дихлор-5-окси-4-метил-5-фенилпентадиен-1,3 перегруппировывался в γ-метил-δ-фенилпентадиеновую кислоту:

$$C_6H_5CH\,(OH)\,C\,(CH_3) = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5CH = C\,(CH_3)\,CH = CH - COOH.$$

Аналогичным образом перегруппировывались неперегнанные два других спирта. При нагревании в растворе уксусной кислоты 1,1,5-трихлор-5-фенилпентадиен-1,3 и 1,1,5-трихлор-5 (p-хлорфенил) пентадиен-1,3 перегруппировывались в соответствующие кислоты

$$ClC_6H_4CHClCH = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{H^+} ClC_6H_4CH = CH - CH = CH - COOH$$

Перегруппировка пентадиеновых производных в соответствующие кислоты проходит медленнее, чем перегруппировка пропеновых производных. При попытке получить из вышеуказанных кетонов 1,1-дихлор-5-окси-5,5-диарилпентадиены-1,3 при помощи реактива Гриньяра реакция шла не по карбонильной группе, а по двойной связи и приводила к 1,1-дихлор-5-оксо-5,3-диарилпентену-1

$$C_6H_5COCH = CH - CH = CCl_2 \xrightarrow{C_6H_5MgBr} C_6H_5COCH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H - CH = CCl_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,1-Дихлор-5-окси-5-фенилпентадиен-1,3. 15 *г* 1,1-дихлор-5-оксо-5-фенилпентадиена-1,3, 20,6 *г* изопропилата алюминия и 100 *мл* абсолютного изопропилового спирта нагревались с отгонкой ацетона в течение 12 час. После окончания восстановления реакционная смесь разлагалась 30%-ной серной кислотой. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался раствором поташа и сушился над прокаленным поташом. После отгонки эфира получено 14,9 *г* неперегнанного продукта (98% от теорет.). При стоянии жидкий неперегнанный 1,1-дихлор-5-окси-5-фенилпентадиен-1,3 выделяет кристаллы с т. пл. 100—100,5° (из спирта)

	Найдено %:	C 59,93; 60,06;	H 4,12; 4,21
$C_{22}H_{18}Cl_4O$.	Вычислено %:	C 60,09;	H 4,12

1,1,5-Трихлор-5-фенилпентадиен-1,3. 6,7 *г* 1,1-дихлор-5-окси-5-фенилпентадиена-1,3 и 7 *г* хлористого тионила кипятились на водяной бане в течение 2,5 час. Получено 5,7 *г* (80% от теорет.) трихлорида с т. кип. 141° (3 *мм*); n_D^{20} 1,600; d_4^{20} 1,2809

	Найдено %:	C 53,39; 53,34;	H 3,87; 3,85;	Cl 42,63; 42,52
$C_{11}H_9Cl_3$.	Вычислено %:	C 53,33;	H 3,63;	Cl 43,03

1, 1-Дихлор-5-окси-4-метил-5-фенилпентадиен-1,3. 7,5 *г* 1,1-дихлор-5-оксо-4-метил-5-фенилпентадиена-1,3, 9,5 *г* изопропилата алюминия и 80 *мл* абсолютного изопропилового спирта нагревались с отгонкой ацетона в течение 9,5 час. После обработки получено 6,8 *г* (90% от теорет.) 1,1-дихлор-5-окси-4-метил-5-фенилпентадиена-1,3 с т. кип. 143—145° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5953; d_4^{20} 1,2378

	Найдено %:	C 58,89; 58,89;	H 4,95; 4,96
$C_{12}H_{12}Cl_2O$.	Вычислено %:	C 59,30;	H 4,93

1,1-Дихлор-5-окси-5-(p-хлорфенил) пентадиен-1,3. 15 *г* 1,1-дихлор-5-оксо-5-(p-хлорфенил) пентадиена-1,3, 18 *г* изопропилата алюминия и 80 *мл* абсолютного изо-

пропилового спирта нагревались с отгонкой ацетона в течение 12 час. После обработки получено 14,5 *г* неперегнанного продукта (96% от теорет.).

1,1,5-Трихлор-5-(*p*-хлорфенил)пентадиен-1,3. 6,9 *г* 1,1-дихлор-5-окси-5-(*p*-хлорфенил) пентадиена-1,3 и 6,3 *г* хлористого тионила кипятились на водяной бане в течение 1,5 час. Получено 6 *г* (82% от теорет.) трихлорида с т. кип. 141—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,6109; d_4^{20} 1,3741

	Найдено %:	C 46,50; 46,64;	H 2,85; 2,97;	Cl 50,44; 50,58
$C_{11}H_8Cl_4$.	Вычислено %:	C 46,81	H 2,82	Cl 50,32

5-Фенилпентадиен-2,4-овая-1-кислота. а) 3,7 *г* неперегнанного 1,1-дихлор-5-окси-5-фенилпентадиена-1,3 кипятили в течение 10 час. в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту. Получено 0,5 *г* кислоты (18% от теорет.) с т. пл. 165—165,5° (из спирта). Смешанная проба с образцом 5-фенилпентадиеновой кислоты депрессии не дает. Литературные данные [3]: т. пл. 165—166°. б) 2,7 *г* 1, 1,5-трихлор-5-фенилпентадиена-1,3 кипятили в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту, в течение 4 час. Получено 0,5 *г* 5-фенил-2,4-пентадиеновой кислоты (19% от теорет.).

5-Фенил-4-метилпентадиен-2,4-овая-1 кислота. 3,4 *г* 1,1-дихлор-5-окси-4-метил-5-фенилпентадиена-1,3 кипятили в течение 11 час. в 15 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту. Получено 0,5 *г* кислоты (19% от теорет.) с т. пл. 109—110° (из водной CH_3COOH). Литературные данные [4]: т. пл. 108—110°.

5-(*p*-Хлорфенил) пентадиен-2,4-овая-1 кислота. а) 1,8 *г* неперегнанного 1,1-дихлор-5-окси-5-(*p*-хлорфенил) пентадиена-1,3 кипятили в течение 17 час. в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту. Получено 0,7 *г* (50% от теорет.) 5-(*p*-хлорфенил)-пентадиен-2,4-овой-1 кислоты с т. пл. 247,5—248,5° (из ледяной уксусной кислоты). Литературные данные [5]: т. пл. 251°. б) 3,2 *г* 1, 1,5-трихлор-5-(*p*-хлорфенил) пентадиена-1,3 кипятили в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, содержащей соляную кислоту, в течение 1,5 час. Получено 2,1 *г* кислоты (85% от теорет.):

	Найдено %:	C 63,09;	H 4,38;	Cl 17,15; 17,10
$C_{11}H_9ClO_2$.	Вычислено %:	C 63,30;	H 4,31;	Cl 17,02

1,1-Дихлор-5-оксо-5,3-дифенилпентен-1. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 2,6 *г* магния и 15,5 *г* бромбензола в 80 *мл* абсолютного эфира, добавляли при охлаждении водой 15 *г* 1,1-дихлор-5-оксо-5-фенилпентадиена-1,3 в 150 *мл* абсолютного эфира. Реакционная смесь нагрета в течение 1 часа на водяной бане. Получено 18,7 *г* (94% от теорет.) масла, которое через несколько часов закристаллизовалось. 1,1-Дихлор-5-оксо-5,3-дифенилпентен-1 плавится при 63—63,5° (из спирта)

	Найдено %:	C 66,71; 66,71;	H 4,62; 4,59;	Cl 23,42; 23,06
$C_{17}H_{14}Cl_2O$.	Вычислено %:	C 66,90;	H 4,58;	Cl 23,26

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 132—133° (из ледяной уксусной кислоты)

	Найдено %:	N 11,24
$C_{23}H_{18}Cl_2N_4O_4$.	Вычислено %:	N 11,65

ВЫВОДЫ

I. 1,1-Дихлор-5-окси(хлор)-5-арилпентадиены-1,3 перегруппировываются в кислой среде в δ-арилпентадиеновые кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин и Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1445.
2. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 313.
3. J. J. Sudborough, J. M. Gittins, J. Chem. Soc. 95, 320 (1909).
4. K. V. Auwers, J. prakt. Chem. (2), 105, 380 (1914).
5. R. C. Fuson, R. T. Arnold, H. G. Cooke, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2272 (1938).

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СИММЕТРИЧНЫХ ТЕТРААЛКИЛДИСИЛОКСАНОВ С ДИАЛКИЛДИАЛКЕНИЛСИЛАНАМИ И СИММЕТРИЧНЫМИ ТЕТРААЛКИЛДИАЛКЕНИЛДИСИЛОКСАНАМИ

Недавно в ряде исследований [1—3] была показана способность диалкилалкенилсиланов претерпевать под действием платинированного угля и многочасового нагревания внутримолекулярную конденсацию водорода и алкенила по схеме (1)

$$H-\overset{R}{\underset{R}{Si}}(CH_2)_kCH=CH_2 \xrightarrow{Pt/C} -\overset{R}{\underset{R}{Si}}(CH_2)_kCH_2CH_2 \longrightarrow \left[-\overset{R}{\underset{R}{Si}}(CH_2)_kCH_2CH_2-\right]_n, \quad (1)$$

где k — 0;1, в результате чего образующийся бирадикал дает полимер с атомами кремния в основной цепи. Этот новый тип полимеризации является следствием специфического действия платиновых катализаторов, тогда как под действием перекисей диалкилалкенилсиланы полимеризуются так же, как и триалкилалкенилсиланы, в полимеры с атомами кремния в боковых цепях [3]. Представлялось интересным выяснить возможность проведения аналогичных, но уже межмолекулярных реакций конденсации: симм. тетраалкилдисилоксанов с диалкилдиалкенилсиланами и тетраалкилдиалкенилдисилоксанами. Оказалось, что под каталитическим воздействием H_2PtCl_6 обе реакции (2 и 3) протекают с большой легкостью и быстротой (в течение нескольких минут) с выделением значительных количеств тепла и образованием полимеров с различным отношением кремнеуглеводородных мостиков и силоксановых группировок

$$H-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-H+CH_2=CHCH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6}$$

$$\rightarrow \left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}O\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2CH_2\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2CH_2CH_2-\right]_n \quad (2)$$

$$H-\overset{|}{\underset{|}{Si}}O\overset{|}{\underset{|}{Si}}H+CH_2=CH(CH_2)_k\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}(CH_2)_kCH=CH_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6}$$

$$\rightarrow \left[-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}CH_2(CH_2)_k\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}(CH_2)_kCH_2CH_2-\right]_n, \quad (3)$$

где k — 0;1.

Полученные полимеры являлись густыми жидкостями, и имели молекулярный вес до 900.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные дисилоксаны были получены из соответствующих монохлорсиланов. Свойства дисилоксанов и монохлорсиланов представлены в таблице. Диметилдиаллилсилан был синтезирован из диаллилдихлорсилана [4] реакцией Гриньяра.

Полимер бирадикала: 1,1-метилэтил-3,3-метилэтил-4-метилен-5-метилен-6,6-метилэтил-8,8-метилэтил 9-метилен-10-метилентетрасилоксана *. Эквимолекулярная смесь симм. диметилдиэтилдисилоксана (№ 5, таблица) и симм. дивинилдиметилдиэтилдисилоксана (№ 2, таблица) нагревалась с несколькими каплями 0,1 N раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте в колбе с термометром и обратным холодильником до температуры 70°, после достижения которой наступала бурная реакция и температура самопроизвольно поднималась до 150—200°. Реакция заканчивалась нагреванием в течение нескольких минут до 350°, причем реакционная смесь не кипела. Молекулярный вес полимера (определенный криоскопическим методом в бензоле) 867; n_D^{20} 1,4615; найдено %: Si 30,41; C 50,45; H 10,72; вычислено для $C_{16}H_{40}Si_4O_2$: Si 29,9; C 51,0; H 10,7. Для аналогично полученного полимера (с нагреванием до 320°) n_D^{20} 1,4570; определена вязкость при различных температурах: ν_0 171; ν_{20} 75; ν_{50} 31,8; ν_{100} 12,5.

При кипячении одного симм. диметилдиэтилдивинилдисилоксана в присутствии 0,1 N раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте полимеризации не наблюдалось.

Полимер бирадикала 1,1-метилэтил-3,3-метилэтил-4-метилен-5-метилен-6-метилен-7,7-диметил-9,9-диметил-10-метилен-11-метилен-12-метилентетрасилоксана. В ана-

* Номенклатура употребляется в соответствии с [5].

логичных условиях из симм. диметилдиэтилдисилоксана (№ 4, таблица) и симм. диаллилтетраметилдисилоксана (№ 3, таблица) был получен полимер с n_D^{20} 1,4500; M 790 (криоскопическим методом); найдено %: Si 30,0; 28,8; для $C_{16}H_{40}Si_4O_2$ вычислено %: Si 29,9.

Полимер бирадикала 1,1-метилэтил-3,3-метилэтил-5-метилен-5-метилен-6-метилен-7,7-диметил-8-метилен-9-метилен-10-метилендисилоксана был получен в аналогичных условиях из симм. диметилдиэтилдисилоксана (№ 5, таблица) и диметилдиаллилсилана (№ 6, таблица). Здесь реакция полимеризации протекала более медленно, и в начале реакции смесь в течение нескольких минут кипела, чего не наблюдалось в первых двух случаях; n_D^{20} 1,4628.

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR вычислено [6]	MR найдено
1	$CH_2=CHSi(CH_3)(C_2H_5)Cl$	117 (750)	1,4279	0,8923	38,58	38,75
2	$[CH_2=CHSi(CH_3)(C_2H_5)]_2O$	184 (750)	1,4289	0,8356	66,25	66,15
3	$[CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_2]_2O$	178—179(749)	1,4260	0,8259	66,88	66,48
4	$H(CH_3)(C_2H_5)SiCl$	70 (760)	1,4020	0,8816		
5	$[H(CH_3)(C_2H_5)Si]_2O$	126,5 (760)	1,3980	0,7935	49,2	49,3
6*	$(CH_2=CHCH_2)Si(CH_3)_2$	135 (757)	1,4420	0,7675	48,2	48,3

* Литературные данные [7]: т. кип. 135,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,7679; $MR_{найд.}$ 48,20.

Таблица (продолжение)

№ по пор.	Формула вещества	Элементарный анализ, вычислено в %: Si	C	H	найдено в %: Si	C	H
1	$CH_2=CHSi(CH_3)(C_2H_5)Cl$	20,8			20,5 20,6		
2	$[CH_2=CHSi(CH_3)(C_2H_5)]_2O$	26,18	56,00	10,39	24,70 24,72	56,05 56,35	10,85 11,00
3	$[CH_2=CHCH_2Si(CH_3)_2]_2O$	26,18	56,00	10,39	26,70 26,70	56,54 56,30	10,83 10,60
4	$H(CH_3)(C_2H_5)SiCl$						
5	$[H(CH_3)(C_2H_5)Si]_2O$	34,6			34,5 34,7		
6	$(CH_2=CHCH_2)Si(CH_3)_2$						

Полученные полимеры не растворимы в метаноле и воде, плохо растворимы в ацетоне и растворимы в эфире и бензоле.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность проводить межмолекулярные реакции конденсации под действием H_2PtCl_6, симм. тетраалкилдисилоксана: 1) с диалкилдиалкенилсиланами с образованием полимеров дисилоксанов и 2) с симм. тетраалкилдиалкенилдисилоксанами с образованием полимеров тетрасилоксанов.

2. Новые виды полимеров с чередующимися связями Si — C и Si — O, находящимися в основной цепи, являются густыми жидкостями с молекулярным весом 800—900 и характеризуются пологой температурной кривой вязкости.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Curry, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1686 (1956).
2. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 383.
3. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. С. Тамбовцева. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959 (в печати).
4. D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
5. Номенклатура кремнеорганических соединений. Материалы технических совещаний. Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. 5, 1958.
6. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1080.
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 1123.

Ю. И. ХУРГИН, К. Т. ПОРОШИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА В ПРИСУТСТВИИ ЕГО КАРБАМАТА

При исследовании кинетики поликонденсации эфиров α-аминокислот нами было показано, что инициирующее действие двуокиси углерода связано с образованием симметричного карбамата $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_3^+ \cdot {}^-OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$. Замена добавки двуокиси углерода введением соответствующего количества карбамата не изменила существенным образом хода поликонденсации этилого эфира глицина и состава продуктов реакции [1]. Более того, при относительно малых количествах карбамата ($и/м<0{,}05$) * скорость расхода мономера не зависит от способа введения инициатора [2]. Образование карбамата является эндотермической реакцией. При сравнительно небольших добавках CO_2 ($и/м<0{,}05$) реакционная масса обычно не разогревается выше принятой для опытов температуры (40°). Для предотвращения перегрева все же приходится замедлять подачу CO_2 при одновременном интенсивном охлаждении мономера. При значительном увеличении количества поглощенной CO_2 ($и/м>0{,}2$), в связи с увеличением теплового эффекта и ускорением реакции, скорость подачи инициатора становится сравнимой со скоростью поликонденсации. Поэтому ранее не удавалось исследовать кинетику поликонденсации при величинах *и/м* бо́льших, чем 0,2 [3]. Смешивание карбамата с мономером не сопровождается заметным выделением тепла. Это позволяет исследовать кинетику поликонденсации эфиров α-аминокислот при больших начальных концентрациях инициатора.

Ранее нами была исследована зависимость скорости расхода мономера от количества инициатора (CO_2) [2]. Оказалось, что в пределах *и/м* от 0 до 0,2 скорость расхода мономера монотонно растет с увеличением *и/м*, причем в интервале *и/м* от 0 до 0,05 величина $k/(и/м)$ сохраняет постоянное значение (k — экспериментальная константа скорости расхода мономера). При бо́льших величинах *и/м* наблюдается заметное уменьшение величины $k/(и/м)$. В интервале пропорциональности величин k и *и/м* скорость расхода мономера не зависит от способа инициирования [2].

Расход мономера в основном обусловливается удлинением пептидных цепей, в то время как образование новых пептидных цепей (дипептида) происходит с относительно меньшей скоростью [4]. Следовательно, скорость расхода мономера зависит от содержания и состава пептидов в продукте поликонденсации. Полученные ранее данные позволяют оценить температурные коэффициенты расхода мономера и превращения эфира дипептида в дикетопиперазин [3]. Последняя реакция, приводящая к уменьшению содержания пептидов в продукте реакции, имеет бо́льший температурный коэффициент, так как неоднократно отмечалось увеличение количества дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации эфиров α-аминокислот с ростом температуры [4, 5]. Количество дикетопиперазина на ранних стадиях поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода увеличивается с ростом концентрации инициатора. Таким образом, разогревание реакционной массы в начале реакции может привести к некоторому уменьшению скорости расхода мономера. При инициировании карбаматом «теплового» снижения скорости поликонденсации не происходит, и поэтому наблюдаемое замедление скорости расхода мономера при больших концентрациях карбамата было связано только с уменьшением скорости взаимодействия мономера с пептидами при уменьшении длины их цепи.

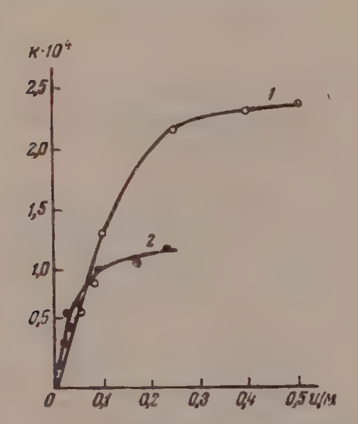
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была изучена кинетика расхода мономера и изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии своего карбамата. Методика постановки опытов и анализа состава продуктов реакции была описана нами ранее

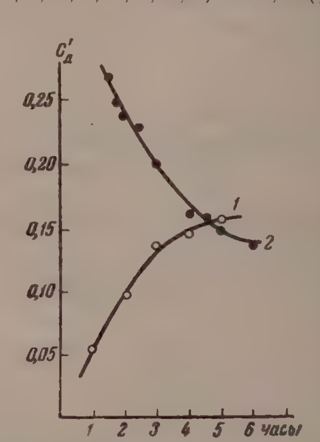
* *и/м* — отношение начальных молярных концентраций инициатора и мономера.

[1]. Измерялось содержание свободного мономера, выход продуктов реакции и содержание в них дикетопиперазина и аминного азота. При начальной концентрации карбамата $u/м$ 0,05 была измерена скорость расхода мономера при температурах 29,3 и 40,0°. Константы скорости расхода мономера соответственно равны $4{,}33 \cdot 10^{-5}$ и $6{,}51 \times 10^{-5}$ сек$^{-1}$ (экспериментальный порядок расхода мономера — первый). Анализ кинетики поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии двуокиси углерода показывает, что $—k/(u/м)$ совпадает по величине с константой скорости присоединения мономера к пептиду при малых $u/м$. Для последней реакции, исходя из имеющихся данных, была рассчитана энергия активации ΔE^* — 7,3 ккал·моль$^{-1}$. Эта величина мало отличается от полученной ранее для того же температурного интервала (20—55°) при инициировании CO_2 и близких значениях $u/м$ ($\Delta^* E$ — 8,1 ккал·моль$^{-1}$) [3].

Были измерены константы скорости расхода мономера при температуре 40° и начальных концентрациях карбамата $u/м$ 0,05; 0,07; 0,10; 0,16; 0,25; 0,40 и 0,50 (фиг. 1).



Фиг. 1. Константа скорости расхода мономера при инициировании карбаматом (1) и двуокисью углерода (2)



Фиг. 2. Концентрация дикетопиперазина в продуктах поликонденсации (в граммах на грамм твердой фазы) при инициировании карбаматом, $u/м$ 0,5 (1) и CO_2, $u/м$ 0,455 (2)

Константа скорости расхода мономера оказалась пропорциональной концентрации инициатора, вплоть до $u/м$ 0,16; при дальнейшем росте количества карбамата увеличение скорости расхода мономера резко снижается. Скорость расхода мономера при инициировании карбаматом значительно больше, чем при соответствующих величинах $u/м$ при добавке CO_2. На фиг. 1 приведена зависимость k от $u/м$ для обоих случаев [2]. Качественное совпадение формы обеих кривых указывает на то, что уменьшение величины $k/(u/м)$ с ростом концентрации инициатора, по-видимому, объясняется аутокаталитическим характером реакции, а при инициировании двуокисью углерода — дополнительно разогревом в начале реакции.

Так как различие скорости расхода мономера при разных методах инициирования может объясняться различием кинетики накопления дикетопиперазина, то было измерено содержание дикетопиперазина в продукте поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии карбамата ($u/м$ 0,05, 40°). На фиг. 2 приведены результаты этих измерений; там же (кривая 2) приведены данные о содержании дикетопиперазина при тех же условиях реакции, но при инициировании двуокисью углерода [3]. Из приведенных на фиг. 2 данных видно, что наиболее резкие различия в кинетике накопления дикетопиперазина наблюдаются в начальном периоде реакции, когда инициирование карбаматом не связано с перегревом реакционной массы. Поэтому происходит сравнительно медленно накопление дикетопиперазина. На поздних этапах реакции оно происходит с меньшей почти одинаковой в обоих случаях скоростью. Разогревание реакционной массы в начале реакции является, вероятно, причиной наличия двух стадий реакции благодаря различию температурных коэффициентов образования дикетопиперазина и расхода мономера при инициировании CO_2, отмеченному нами ранее [4].

При инициировании поликонденсации этилового эфира глицина карбаматом сохраняются некоторые характерные особенности этой реакции: пропорциональность выхода продуктов реакции времени и постоянство аминного азота в продуктах реакции (0,044 г NH_2—N в грамме продукта реакции) [4].

В заключение авторы выражают благодарность Е. В. Леоновой за помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина.
2. Рассчитаны константы скорости расхода мономера при разных относительных концентрациях карбамата и энергия активации присоединения мономера к пептидам.
3. Рассмотрены причины, обусловливающие различие кинетики поликонденсации эфиров α-аминокислот при инициировании двуокисью углерода и карбаматом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Т. Д. Козаренко, Докл. АН СССР 124, 105 (1959).
2. Ю. И. Хургин, Т. Д. Козаренко, и К. Т. Порошин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959 (в печати).
3. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 174.
4. К. Т. Порошин, Ю. И. Хургин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
5. E. Fischer, Ber. 39, 461 (1906); В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 1112.

Л. В. ЕРШОВА, В. Н. ГОГИТИДЗЕ, В. М. БЕЛИКОВ и С. С. НОВИКОВ

О ПОЛУЧЕНИИ ГЕМ-ДИНИТРОПАРАФИНОВ

Для исследования влияния характера углеродной цепи в гем-динитропарафинах на их физико-химические свойства мы синтезировали гомологический ряд гем-динитросоединений. В качестве способа синтеза мы использовали метод нитрования алкилацетоуксусных эфиров, примененный впервые Шанселем [1]

$$CH_3COCH(R)COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_3} R-CH(NO_2)_2 + CH_3COOH + CO_2 + C_2H_5ONO_2.$$

Выходы гем-динитропарафинов по этому методу низки, однако доступность исходных веществ и простота проведения реакции делают этот метод удобным для получения сравнительно небольших количеств конечных продуктов. Существенным отличием метода Шанселя от других методов получения гем-динитропарафинов является то, что при этом происходит удлинение скелета на один атом углерода по сравнению с исходным алкилгалогенидом.

Реакция в том виде, в каком она описана Шанселем, заключается в прибавлении азотной кислоты (d 1,35) к алкилацетоуксусному эфиру при нагревании. Мы исследовали влияние на течение реакции изменения концентрации азотной кислоты и температуры, применения растворителей и прочего, но выход гем-динитропарафинов повысить не смогли. При получении алкилацетоуксусных эфиров путем алкилирования ацетоуксусного эфира галоидалкилами мы в некоторых случаях использовали в качестве растворителя вместо этилового метиловый спирт. При этом, очевидно, происходила частичная переэтерификация, и полученный продукт кипел в широких пределах. Так, например, гексилацетоуксусный эфир, полученный в метиловом спирте, имел т. кип. 85—100° (2 *мм*). Однако применение такого продукта не сказывается на выходе динитрогептана.

Реакция Шанселя, по-видимому, проходит через стадию нитрозопроизводного, так как проведение реакции в присутствии избытка азотистой кислоты позволяет прийти к конечному продукту без нагревания. Получение гем-динитропарафинов по этому методу можно также осуществить, исходя из алкилмалоновых эфиров. Таким образом получены калиевая соль динитроэтана с выходом 8% и калиевая соль динитропропана с выходом 8,5%.

Молекулярные рефракции полученных гем-динитропарафинов вычислены по рефракциям связей по данным Фогеля [2]. Рефракция динитрометильной группы, точнее связи $R-CH(NO_2)_2$, вычисленная на основании плотностей и показателей преломления полученных динитроуглеводородов, составляет 18,02 ± 0,05, в то время как рефракция этой группы, вычисленная по аддитивной схеме, составляет 17,67. Разница между этими значениями (0,35) выходит за пределы ошибки опыта и указывает на наличие экзальтации в этой группе (табл. 1).

Таблица 1

Молекулярные рефракции динитросоединений общей формулы $C_nH_{2n+1} - CH(NO_2)_2$, где $R_{-CH(NO_2)_2} = MR_{D\ найд.} - R_{C_nH_{2n+1}}$

n	MR_D найд.	$R_{-CH(NO_2)_2}$	Отклонение от среднего значения $R_{-CH(NO_2)_2}$	n	MR_D найд.	$R_{-CH(NO_2)_2}$	Отклонение от среднего значения $R_{-CH(NO_2)_2}$
2	27,60	17,92	0,10	6	46,25	18,09	0,07
3	32,22	17,92	0,10	7	50,82	18,04	0,02
4	36,98	18,06	0,04	8	55,45	18,05	0,03
5	41,60	18,06	0,04	9	60,04	18,02	0,00
				Среднее		18,02	0,05

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 1,1-динитропропана

1. В четырехгорлую колбу, снабженную обратным воздушным холодильником, мешалкой и двумя капельными воронками, содержащими 50 *мл* этилацетоуксусного эфира и 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,35), помещают 5 *мл* этилацетоуксусного эфира и 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,35). Реакционную смесь при энергичном перемешивании нагревают на коптящем пламени до появления бурых паров окислов азота. Затем нагревание прекращают и регулируют ход реакции прибавлением обоих реагентов и охлаждением колбы холодной водой. После прибавления всего количества этилацетоуксусного эфира и азотной кислоты реакционную смесь перемешивают еще 15 мин. Выделившееся голубовато-зеленое масло отделяют, промывают водой и прибавляют к нему спиртовый раствор едкого натра до щелочной реакции на лакмус. Раствор становится красным и из него выпадают желтые кристаллы калиевой соли 1,1-динитропропана. Осадок отсасывают, промывают эфиром и получают 5,16 *г* неочищенной калиевой соли.

Таблица 2

Гем-динитропарафины общей формулы $C_nH_{2n+1}CH(NO_2)_2$

n	Выход в %	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес	
					вычислен	найден
2*	6	76,4—77 (11,5)	1,4334	1,2640	134,1	134,4
3**	6,9	86—86,5 (11,5)	1,4354	1,2006	148,1	150,3
4***	8,4	102,8—103,4 (13)	1,4384	1,1520	162,1	161,2
5	6,4	89—89,5 (5)	1,4409	1,1191	176,2	179,2
6	4,5	80,5—81 (1)	1,4432	1,0906	190,2	191,0
7****	4,2	87,5—88 (1)	1,4444	1,0684	204,2	204,2
8	8,7	101—102 (1)	1,4468	1,0512	218,2	218,4
9	5	113,5—115 (1)	1,4486	1,0368	232,3	231,7

* Вычислено для $C_3H_6N_2O_4$ в %: C 26,88; H 4,50; N 20,89; найдено C 27,14; 27,14; H 4,74; 4,68; N 20,76; 20,73. Остальные динитросоединения также имеют удовлетворительные анализы. Литературные данные [4]: т. кип. 189,5°; n_D^{20} 1,4339; d_4^{25} 1,2610,

** Литературные данные [1]: т. кип. 197°; d_4^{15} 1,205

*** Литературные данные [5]: т. кип. 43—44° (0,1 *мм*); n_D^{25} 1,4370.

**** Литературные данные [6]: d_4^{23} 1,0638.

Для выделения свободного 1,1-динитропропана из его соли мы использовали методику Корнблюма [3]. К охлажденному до 0° водному раствору калиевой соли 1,1-динитропропана постепенно при перемешивании прибавляют охлажденный раствор 3,5 *г* мочевины в 16 *мл* 20%-ного раствора уксусной кислоты *. Раствор несколько раз

* Вместо уксусной кислоты можно применять 10%-ную H_2SO_4, что не сказывается на выходе свободного 1,1-динитропропана.

экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и оставшееся после отгонки эфира масло перегоняют под вакуумом.

По этой методике получены также остальные динитропарафины, выходы и свойства которых приведены в табл. 2. Чистота полученных соединений проверена потенциометрическим титрованием 0,1 *N* NaOH в 50%-ном спирте (данные см. табл. 2).

2. К 6,1 *г* $NaNO_2$ и 4,7 *г* этилацетоуксусного эфира постепенно в течение 2—3 час. прибавляют 8,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,35). Колба при этом помещена в баню с температурой 24—26°. Затем отделяют масло и оставляют его на ночь с 7—8 *мл* HNO_3 (*d* 1,4), промывают водой и обрабатывают, как выше. Выход калиевой соли 1,1-динитропропана, перекристаллизованной из воды 0,46 *г*, или 9% от теорет.

3. К 4,7 *г* этилмалонового эфира в 5 *мл* уксусной кислоты прибавляют 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,35) и нагревают до начала реакции. Затем постепенно прибавляют еще 4,3 *мл* HNO_3 и выделившееся масло обрабатывают аналогично вышеописанному. Выделено 0,36 *г* калиевой соли 1,1-динитропропана. Выход 8,3%.

ВЫВОДЫ

По реакции Шанселя получен ряд гем-динитропарафинов от 1,1-динитропропана до 1,1-динитродекана, измерены их константы и определена рефракция динитрометильной группы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Chancel, Compt. rend. 96, 1466 (1883).
2. Б. В. Иоффе, Руководство по рефрактометрии для химиков, Изд. Ленинградского ун-та, 1956, стр. 182.
3. N. Kornblum, G. E. Graham, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4041 (1951).
4. D. E. Holcomb, C. L. Dorsey, Industr. and Engng. Chem. 41, 2788 (1949).
5. H. E. Ungnade, L. W. Kissinger, J. Organ. Chem. 22, 1088 (1957).
6. R. W. Worstall, Amer. Chem. J. 20, 214 (1898).

К. В. ПУЗИЦКИЙ, Я. Т. ЭЙДУС и Ю. Т. ХУДЯКОВ

О ПРОТЕКАНИИ РЕАКЦИИ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 10 *атм*

Реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами и гидрополимеризации последних под действием малых количеств окиси углерода в присутствии водорода до сих пор исследовались при атмосферном давлении [1]. Целью настоящей работы явилось исследование гидроконденсации окиси углерода с этиленом под давлением 10 *атм.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточной системе на лабораторной установке с металлической аппаратурой. Применялся трубчатый реактор диаметром 18 *мм* из нержавеющей стали, помещенный в обычную каталитическую печь с автоматическим терморегулятором. В качестве катализатора употреблялся обычный контакт гидроконденсации Co — глина (1 : 2) [2], все образцы которого занимали в реакторе объем, равный 90 *мл*. Объем исходной газовой смеси замерялся в опытах, проводившихся при атмосферном давлении, при помощи газовых часов, а в опытах с применением средних давлений — реометрически, объем отходящего газа — газовыми часами. Продукты реакции конденсировались в ловушке при комнатной температуре [тяжелое масло (Т)] и в адсорберах с активированным углем [легкое масло (Л) и газоль (Г)]. Реакция проводилась во всех опытах при 190° с перерывом на ночь. В остальном порядок проведения опытов не отличался от описанных в предыдущих работах [1, 2]. Проведение реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом при 10 *атм* потребовало перехода от работы в стеклянном реакторе к опытам в металлической аппаратуре. Это дало возможность выявить влияние материала реактора на течение реакции. Для этого необходимо было провести опыты в металлическом реакторе и при атмосферном давлении, которые были также необходимы и для сравнения с опытами в том же реакторе при 10 *атм.*

Гидроконденсация окиси углерода с этиленом при атмосферном давлении. В табл. 1 приведены результаты опытов, проведенных при атмосферном давлении с одним и тем же образцом катализатора (контакт № 1) с применением исходной газовой смеси, в ко-

торой отношение $C_2H_4 : H_2$ было равно 2,4, а содержание CO — 5,2%. Перед каждым опытом контакт регенерировался при 450° водородом. В табл. 1, как и в табл. 2, приводятся контракция газа, суммарный выход тяжелого и легкого масла (Т + Л), тяжелого, легкого масла и газоля (Т + Л + Г) и объемное отношение Т : Л.

Из приведенных выходов можно вычислить производительность контакта (выход в миллилитрах на литр катализатора в час), умножив их на 0,1; 0,2 и 0,3 для опытов с объемной скоростью исходного газа 100, 200 и 300 час$^{-1}$ соответственно. Опыты, приведенные в табл. 1, проводились при объемной скорости исходного газа 100 час$^{-1}$, и выходы в миллилитрах на литр в час составляли для жидкого конденсата (Т + Л) 23—28 и для суммы жидкого конденсата и газоля (Т + Л + Г) 44—53. Сравнение данных табл. 1 с результатами, полученными ранее [3—5] при гидроконденсации окиси углерода с этиленом и гидрополимеризации этилена под действием малых количеств

Таблица 1

№ опыта	Длительность опыта в часах	Контракция газа в %	Объемное отношение Т : Л	Выход углеводородов в мл/мм³	
				Т + Л	Т + Л + Г
1	30	58,8	4	251	465
2	30	60,2	4	284	503
3	12	62,0	5	261	485
4	12	65,1	6	286	527
5	18	56,9	5	231	442

Таблица 2

№ контакта	№ опыта	В исходном газе		Длительность опыта в часах	Давление в атм	Контракц. газа в %	Объемное отношение Т : Л	Выход углеводородов в мл/мм³	
		содержание CO в %	$C_2H_4 : H_2$					Т + Л	Т + Л + Г
4	14	6,4	2,9	12	1	54,3	4,0	292	489
4	15	0,3	3,1	12	10	27,6	1,4	67	160
4	16	1,3	2,5	12	10	30,2	1,4	89	180
4	17	1,8	2,7	12	10	37,2	2,3	111	209
4	18	2,7	2,5	12	10	34,7	3,0	131	225
4	19	3,6	3,2	12	10	32,4	3,0	145	223
4	20	6,9	3,3	12	10	33,5	5,0	128	175
4	21	6,9	3,3	12	1	53,6	4,0	271	448
5	22	6,4	2,9	18	1	57,1	4,0	291	450
5	23	6,4	2,9	18	10	39,3	6,0	189	254
5	24	6,4	2,9	18	1	52,7	5,0	282	438

окиси углерода, показывает, что при работе в стальном реакторе выходы углеводородов несколько меньше, чем в опытах в стеклянной реакционной трубке, причем можно отметить значительное уменьшение выхода легкого масла (Л).

Гидроконденсация окиси углерода с этиленом при 10 *атм*. В табл. 2 даны результаты, полученные при проведении реакции над контактами № 4 и 5 под давлением 10 *атм* исходного газа, в котором отношение этилена к водороду составляло ~3, а содержание окиси углерода менялось от 0,3 до 6,9%. Объемная скорость равнялась 100 час$^{-1}$. Контакты № 4 и 5 регенерировались после каждого опыта. Для сравнения в табл. 2 приведены результаты, полученные непосредственно до и после этих опытов при атмосферном давлении с исходным газом, в котором отношение этилена к водороду составляло 2,9, а содержание окиси углерода — 6,4%. Эти опыты при атмосферном давлении (опыты № 14, 21, 22 и 24) показывают постоянство активности контактов до и после опытов при давлении 10 *атм*.

Из табл. 2 видно, что реакция гидроконденсации окиси углерода с этиленом в указанных условиях протекает при повышенном давлении (10 *атм*) с почти вдвое меньшим выходом углеводородов, чем при атмосферном давлении. В то время, как при атмосферном давлении максимальный выход жидких углеводородов (Т + Л) составляет 290 *мл/м³*, или 29 *мл/л·час*, а выход жидких углеводородов и газоля (Т + Л + + Г)—525 *мл/м³*, или 52 *мл/л·час*, при давлении в 10 *атм* эти выходы составляют соот-

ветственно 190 *мл/м*³, или 19 *мл/л·час*, и 250 *мл/м*³, или 25 *мл/л·час*. Из табл. 2 видно, что повышение содержания окиси углерода в исходной газовой смеси до определенного предела вызывает последовательное увеличение отношения тяжелого масла к легкому и понижение выхода газоля при нарастании суммарного выхода углеводородов, т. е. с увеличением концентрации окиси углерода в пределах 0,3—6,4% в исходном газе идет непрерывное повышение степени полимеризуемости этилена. Эта закономерность, наблюдаемая при проведении реакции под давлением 10 *атм*, ранее отмечалась и в случае протекания реакции при атмосферном давлении [4].

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние повышенного давления на протекание каталитической гидроконденсации окиси углерода с этиленом.

2. При проведении реакции под давлением 10 *атм* выход гидроконденсата почти в два раза меньше полученного при атмосферном давлении.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Труды Всесоюзного совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
2. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, К. В. Пузицкий и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 145.
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1949**, 110.
4. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов. Докл. АН СССР, **60**, 599 (1948).
5. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 890.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами впервые синтезированы некоторые металлсодержащие стиролы и исследована их способность к полимеризации. В условиях реакции Либрика и Ремсдена [1] при взаимодействии хлористого паравинилфенилмагния в тетрагидрофуране с галогенидами фенильных производных ртути, свинца, сурьмы, висмута и фосфора, а также алкильных производных олова происходит образование соответствующих металлсодержащих стиролов. Так, например, из хлористого паравинилфенилмагния и хлористого трифенилсвинца образуется кристаллический (т. пл. 86—88°) паравинилтрифенилсвинец (I) по уравнению:

$$CH_2 = CH - C_6H_4 - MgCl + ClPb(C_6H_5)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow MgCl_2 + CH_3 = CH - C_6H_4 - Pb(C_6H_5)_3.$$

(I)

Найдено %: C 57,80; 57,73; H 4,30; 4,40; Pb 37,90
$C_{26}H_{22}Pb$. Вычислено %: C 57,67; H 4,06; Pb 38,26

Аналогичным путем из хлористого паравинилмагния и бромистой фенилртути получена кристаллическая (т. пл. 84—86°) фенилпаравинилфенилртуть (II), по уравнению:

$$CH_2 = CH - C_6H_4 - MgCl + BrHgC_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow MgClBr + CH_2 = CH - C_6H_4 - HgC_6H_5$$

(II)

Найдено %: C 43,82; H 3,25; Hg 51,93;
$C_{14}H_{12}Hg$. Вычислено %: C 44,21; H 3,16; Hg 51,53

Подобным путем получены мономеры, содержащие олово, сурьму, висмут, фосфор представляющие собой или кристаллические вещества или жидкости. Свойства этих мономеров исследуются.

Металлсодержащие стиролы (содержащие олово, свинец, ртуть, висмут, сурьму и фосфор) легко полимеризуются и сополимеризуются с винильными мономерами (стирол, метилметакрилат) с образованием прозрачных пластических масс. Свойства полимеров и сополимеров металлсодержащих стиролов изучаются.

М. М. Котон, Т. М. Киселева и Ф. С. Флоринский

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

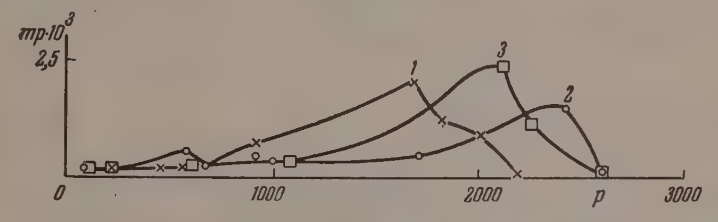
Поступило
17.1.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Leebrick, H. Ramsden, J. Organ. Chem. 23, 935 (1958).

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее нами теоретически и экспериментально было показано [1—3], что свойства прочности гидратцеллюлозных волокон определяются главным образом гомогенностью целлюлозы по молекулярному весу. Нами исследована молекулярная гомогенность бумаг с известными характеристиками прочности на многократную деформацию (двойной перегиб). На фигуре приведены кривые распределения массы для трех видов беленых сульфитных бумаг. Как следует из рассмотрения графика, устойчивость к многократным деформациям бумаг связана с молекулярной гомогенностью целлюлозы в области высокой степени полимеризации.



Функция распределения массы по степени полимеризации для целлюлоз в различных беленых сульфитных бумагах:

1 — бумага марки А, число двойных перегибов 566; *2* — бумага фирмы Аане, число двойных перегибов 1450; *3* — бумага фирмы Серлакиус, число двойных перегибов 4147

Полученные данные позволяют сделать вывод, что для изготовления высокопрочных бумаг требуется целлюлоза с высокой гомогенностью в области степени полимеризации выше 2000, что может быть достигнуто, например, применением целлюлозы, полученной по хлорнощелочному методу [1] или подвергнутой гомогенизации азотной кислотой [3].

В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Н. Е. Трухтенкова и Г. А. Крылова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 2.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова, Докл. АН СССР 122, 814 (1958).
2. В. И. Иванов и Б. А. Захаров, Бум. пром-сть 33, 4 (1958).
3. В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова, Докл. АН СССР 123, 691 (1958).

О КОНДЕНСИРУЩИХ СВОЙСТВАХ ОКИСЛОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Глубокоуважаемый редактор!

Каталитическая активность ниобия и тантала изучена очень мало и требует дальнейшего исследования. В развитие нашей работы [1], нами было проведено систематическое испытание окислов ниобия и тантала относительно способности катализировать реакции конденсации на примере образования кротонового альдегида из ацетальдегида в паровой фазе. Исследование показало, что (в отличие, например, от Al_2O_3) из окислов Nb (и Ta) могут быть получены избирательные катализаторы конденсации. Этот факт является очень важным при разработке процессов парофазной конденсации.

Опыты проводились в проточной каталитической установке, при скорости пропускания ацетальдегида 0,10—0,15 *мл/мин* и температуре 336—340°, оказавшейся оптимальной. В качестве катализаторов исследовались окислы Nb и Ta как в чистом виде (отдельно и в смеси друг с другом). так и на носителях (асбест, уголь), а также с добавками компонентов кислотного и щелочного характера (SiO_2, Al_2O_3, CaO, BaO). Активность и селективность катализаторов в значительной степени зависят от способа их приготовления. Наиболее интересным из исследованных оказался катализатор окись ниобия (~25%) на асбесте, получаемый из оксалатного комплекса ниобия (при-

мерного соотношения 1 $Nb_2O_5 : 2H_2C_2O_4$) путем пропитки, сушки при 110°, 2—3 часа. и последующего термического разложения в токе воздуха при 400—410°, 6 час. Выход кротонового альдегида над этим катализатором достигает 30% на пропущенный ацетальдегид; при этом практически не наблюдается образования других продуктов конденсации. В катализате присутствует кротоновый альдегид, вода и непрореагировавший ацетальдегид или же паральдегид, если в качестве исходного вещества применять паральдегид. Катализат: фракция I, от 22—28° до 40° — в основном непрореагировавший ацетальдегид (водный); фракция II, 40—82° (небольшое количество) — ацетальдегид, кротоновый альдегид, вода; фракция III, 82—85° — водный кротоновый альдегид; остатка практически не остается. После просушки и перегонки получается кротоновый альдегид с т. кип. 102,5—104° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4370; температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 188,5—189°. Прибавление кислотных и основных веществ понижает селективность данного катализатора.

А. А. Баландин и Н. П. Соколова

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Баландин и Н. П. Егорова (Соколова), Докл. АН СССР 57, 255 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 5

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР 25 ДЕКАБРЯ 1958 г.

25 декабря 1958 г. под председательством акад. Н. Н. Семенова состоялось Общее собрание Отделения химических наук АН СССР.

Член-корр. АН СССР А. П. Терентьев выступил с докладом на тему: «Новые синтезы в ряду индола». Докладчик отметил роль исследований производных индола для изучения химии ряда природных соединений, продуктов их превращений, а также различных физиологически активных веществ и лечебных препаратов. Докладчиком сообщено о разработанных им совместно с его сотрудниками на кафедре органической химии Химического факультета Московского университета новых методов синтеза ряда препаратов: получены и внедрены в промышленность грамин и гетероауксин; получена из индола через бета-индолилбутириловую кислоту β-индолилмасляная кислота; синтезирован с высокими выходами ряд индолов, замещенных в бензольном ядре; из индолина через гидразин и гидразоны кетонов (по реакции Фишера) получены гомологи дигидропирриндола; из хинолина через тетрагидрохинолин, гидразин и гидразоны кетонов получены производные лилолидинов. С хорошим выходом из ацетопропилового спирта получен метилтриптофол. Разработан практический метод синтеза ряда 5-оксииндолов, среди которых обнаружены новые, весьма активные стимуляторы роста растений, имеющие уже практическое применение. Разработан новый путь получения препарата для лечения гипертонической болезни — бензилантисеротонина, который поступает на широкую клиническую проверку.

Член-корр. АМН СССР Н. К. Кочетков сделал доклад на тему: «Исследование в области циклосерина и его аналогов». Докладчик сообщил, что антибиотик циклосерин, получивший применение для лечения туберкулеза, является уникальным по своей структуре и вследствие этого его изучение представляет большой научный интерес. В 1956 г. в Институте фармакологии Академии медицинских наук СССР был осуществлен синтез циклосерина, исходя из доступного метилакрилата. Метод синтеза применим для практического использования и более удобен, чем другие, которые исходят из малодоступного серина. Была изучена зависимость между строением и антимикробным действием в ряду изоксазолидонов и сделана попытка выяснения механизма действия антибиотика. В связи с этим докладчиком была проведена большая работа по синтезу аналогов и поискам новых путей синтеза изоксазолидонов. Результаты химиотерапевтических испытаний показали, что замещение атомов водорода аминогруппы циклосерина на ацильный или алкильный радикал практически лишают препарат активности; замещение в ядре циклосерина снижает активность, но не уничтожает ее полностью; было показано также, что шиффовы основания циклосерина обладают определенной активностью.

Высказано следующее предположение о механизме действия циклосерина. Циклосерин, образуя с пиридоксальфосфатом шиффово основание, ингибирует обмен аминокислот в микроорганизме, в том числе обмен аланина, особенно важного для Micobact. tubercul. Наряду с этим появляются возможности вывода из нормального цикла важных для жизнедеятельности этой бациллы микроэлементов (Fe, Mn и Cu). Особая избирательность циклосерина к туберкулезной бацилле может быть объяснена тем, что антибиотик активирует эстеразы, вследствие чего облегчается разрушение липоидной оболочки туберкулезной палочки и облегчается тем самым проникновение циклосерина в тело микроорганизма.

Обоим докладчикам были заданы присутствующими на собрании многочисленные вопросы.

СОДЕРЖАНИЕ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 15 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1959 ГОД НА НОВЫЙ ЖУРНАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Высокомолекулярные соединения

Журнал «Высокомолекулярные соединения» — ведущий орган Академии наук СССР в области химии и физики полимеров и мономеров. В нем разрабатываются общие вопросы теории высокомолекулярных соединений, имеющие важное значение для развития производства, переработки и применения полимерных материалов.

Журнал публикует оригинальные теоретические исследования и итоги экспериментальных работ по высокомолекулярным соединениям, выполненные в институтах и лабораториях Академии наук СССР, высших учебных заведениях и на промышленных предприятиях страны. К участию в журнале привлекаются как советские, так и зарубежные ученые.

Журнал «Высокомолекулярные соединения» рассчитан на научных работников, аспирантов, преподавателей высших учебных заведений, работников научно-исследовательских институтов, лабораторий и промышленных предприятий.

Подписная цена на 1 год за 12 номеров—150 руб.

Цена отдельного номера — 12 р. 50 к.

Подписка принимается в городских отделах «Союзпечати», конторах и отделениях связи, а также отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К—12, ул. Куйбышева, 8.

Контора «Академкнига» принимает подписку с 1-го номера

«*АКАДЕМКНИГА*»

